

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 7 日
Date of Application:

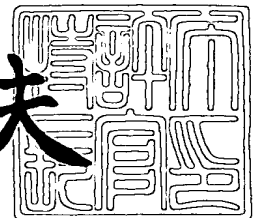
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 3 2 9 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 3 2 9 9]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FF120-02P

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 7/00

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 中村 善貞

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 谷 善夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100107515

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 廣田 浩一

 【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107733

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 流 良広

 【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】**【識別番号】** 100115347**【弁理士】****【氏名又は名称】** 松田 奈緒子**【電話番号】** 06-6840-5527**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 124292**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用受像シート及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体の片面又は両面に樹脂層を設けてなる支持体と、該支持体上に、少なくとも 1 層のトナー受像層を有し、該支持体のトナー受像層側の樹脂層が、質量平均密度 0.925 g/cm^3 未満のポリエチレンを主成分として含有することを特徴とする電子写真用受像シート。

【請求項 2】 基体の片面又は両面に樹脂層を設けてなる支持体と、該支持体上に、少なくとも 1 層のトナー受像層を有し、該支持体のトナー受像層側の樹脂層が、メルトフローレート (MFR) 10 g/10 分 未満のポリエチレンを主成分として含有することを特徴とする電子写真用受像シート。

【請求項 3】 支持体のトナー受像層側の樹脂層が、密度の異なる 1 種又は 2 種以上のポリエチレンを含有する請求項 1 又は 2 に記載の電子写真用受像シート。

【請求項 4】 支持体のトナー受像層側の樹脂層が、溶融押出コーティングで形成される請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電子写真用受像シート。

【請求項 5】 支持体のトナー受像層側の樹脂層におけるポリエチレンの含有量が、樹脂層全体に対し 60 質量%以上である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電子写真用受像シート。

【請求項 6】 支持体のトナー受像層側の樹脂層表面にゼラチンの下塗り層を設けた請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電子写真用受像シート。

【請求項 7】 トナー受像層が、熱可塑性樹脂を主成分として含む請求項 1 から 6 のいずれかに記載の電子写真用受像シート。

【請求項 8】 トナー受像層における熱可塑性樹脂が、下記 (1) ~ (4) の特性を満たす自己分散型水系ポリエステル樹脂エマルジョンである請求項 7 に記載の電子写真用受像シート。

(1) 数平均分子量 (M_n) = $5000 \sim 10000$

(2) 分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量) ≤ 4

(3) ガラス転移温度 (T_g) = $40 \sim 100^\circ\text{C}$

(4) 体積平均粒子径 = 2 0 ~ 2 0 0 n m ϕ

【請求項 9】 請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電子写真用受像シートを使用する画像形成方法であって、前記電子写真用受像シートに、トナー画像を形成した後、前記電子写真用受像シートの該画像形成面を、定着ベルト及び定着ローラにより、加熱及び加圧し、冷却した後、前記定着ベルトから剥離することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 0】 請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電子写真用受像シートを使用する画像形成方法であって、前記電子写真用受像シートに、トナー画像を形成した後、熱ローラにより定着した後、更に、前記電子写真用受像シートの該画像形成面を、定着ベルト及び定着ローラにより、加熱及び加圧し、冷却した後、前記定着ベルトから剥離することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 1 1】 前記定着ベルトの表面に均一な厚さのフルオロカーボンシロキサンゴム製の層を設けてなる請求項 9 又は 1 0 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 2】 前記定着ベルトの表面に均一な厚さのシリコンゴム製の層を有し、かつ該シリコンゴム層の表面にフルオロカーボンシロキサンゴム製の層を設けてなる請求項 9 又は 1 0 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 3】 前記フルオロカーボンシロキサンゴムが、主鎖にパーフルオロアルキルエーテル基及び／又はパーフルオロアルキル基を有する請求項 1 1 又は 1 2 に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真用受像シート及び画像形成方法に関し、特に、トナー定着性が良好であり、光沢性及び脆性に優れた高画質な電子写真用受像シート及び該電子写真用受像シートを用いた画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来から、電子写真用受像シートの支持体としては、原紙、合成紙、合成樹脂シート、コート紙及びラミネート紙などが用いられており、特に、コート紙やラ

ミネート紙は高品質であるため好適に使用されている。

これらコート紙及びラミネート紙の製造方法としては、例えば、熱可塑性樹脂を有機溶剤に溶解して原紙に塗布する溶剤塗布法、熱可塑性樹脂をラテックス又は水溶液（ワニス）にして原紙に塗布する水系塗布法、熱可塑性樹脂のドライラミネート（貼り合せ）法、溶融押出コーティング法、等が挙げられる。

しかしながら、前記溶剤塗布法は、有害な有機溶剤を使用しているので、環境に悪影響を与えてしまうという問題がある。

前記水系塗布法は、原紙にラテックス又は水溶液（ワニス）を塗布する時に、水分で基紙が膨潤して平滑性が失われてしまう、所謂「もどり」が生じてしまうという問題がある。また、前記水系塗布法は、ラテックスや水溶液にし難い樹脂には使用できないという問題がある。

【0003】

また、前記ラミネート紙においては、メルトフローレート（MFR）が高い樹脂を用いると、ブリスター発生温度が低下し、熱定着の際に、基体と樹脂層との間で、ブリスター（樹脂層のフクレ）が生じ、このため、画像が荒れ、写真のような精緻な画質を得ることができないという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、トナー定着適性が良好であり、光沢性に優れた高画質な電子写真用受像シート及び該電子写真用受像シートを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 基体の片面又は両面に樹脂層を設けてなる支持体と、該支持体上に、少なくとも1層のトナー受像層を有し、該支持体のトナー受像層側の樹脂層が、質量平均密度 0.925 g/cm^3 未満のポリエチレンを主成分として含有することを特徴とする電子写真用受像シートである。

<2> 基体の片面又は両面に樹脂層を設けてなる支持体と、該支持体上に、少なくとも1層のトナー受像層を有し、該支持体のトナー受像層側の樹脂層が、メルトフローレート (MFR) 10 g/10分未満のポリエチレンを主成分として含有することを特徴とする電子写真用受像シートである。

<3> 支持体のトナー受像層側の樹脂層が、密度の異なる1種又は2種以上のポリエチレンを含有する前記<1>又は<2>に記載の電子写真用受像シートである。

<4> 支持体のトナー受像層側の樹脂層が、熔融押出コーティングで形成される前記<1>から<3>のいずれかに記載の電子写真用受像シートである。

<5> 支持体のトナー受像層側の樹脂層におけるポリエチレンの含有量が、樹脂層全体に対し60質量%以上である前記<1>から<4>のいずれかに記載の電子写真用受像シートである。

<6> 支持体のトナー受像層側の樹脂層表面にゼラチンの下塗り層を設けた前記<1>から<5>のいずれかに記載の電子写真用受像シートである。

<7> トナー受像層が、熱可塑性樹脂を主成分として含む前記<1>から<6>のいずれかに記載の電子写真用受像シートである。

<8> トナー受像層における熱可塑性樹脂が、下記(1)～(4)の特性を満たす自己分散型水系ポリエステル樹脂エマルジョンである前記<7>に記載の電子写真用受像シートである。

(1) 数平均分子量 (M_n) = 5000～10000

(2) 分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量) ≤ 4

(3) ガラス転移温度 (T_g) = 40～100℃

(4) 体積平均粒子径 = 20～200 nm ϕ

<9> 前記<1>から<8>のいずれかに記載の電子写真用受像シートを使用する画像形成方法であって、前記電子写真用受像シートに、トナー画像を形成した後、前記電子写真用受像シートの該画像形成面を、定着ベルト及び定着ローラにより、加熱及び加圧し、冷却した後、前記定着ベルトから剥離することを特徴とする画像形成方法である。

<10> 前記<1>から<8>のいずれかに記載の電子写真用受像シートを

使用する画像形成方法であって、前記電子写真用受像シートに、トナー画像を形成した後、熱ローラにより定着した後、更に、前記電子写真用受像シートの該画像形成面を、定着ベルト及び定着ローラにより、加熱及び加圧し、冷却した後、前記定着ベルトから剥離することを特徴とする画像形成方法である。

< 1 1 > 前記定着ベルトの表面に均一な厚さのフルオロカーボンシロキサンゴム製の層を設けてなる前記< 9 >又は< 1 0 >に記載の画像形成方法である。

< 1 2 > 前記定着ベルトの表面に均一な厚さのシリコーンゴム製の層を有し、かつ該シリコーンゴム層の表面にフルオロカーボンシロキサンゴム製の層を設けてなる前記< 9 >又は< 1 0 >に記載の画像形成方法である。

< 1 3 > 前記フルオロカーボンシロキサンゴムが、主鎖にパーフルオロアルキルエーテル基及び／又はパーフルオロアルキル基を有する前記< 1 1 >又は< 1 2 >に記載の画像形成方法である。

【0006】

本発明の電子写真用受像シートは、第1の態様として、支持体のトナー受像層側の樹脂層が、質量平均密度 0.925 g/cm^3 未満のポリエチレンを主成分として含有する。本発明の電子写真用受像シートは、第2の態様として、支持体のトナー受像層側の樹脂層が、メルトフローレート(MFR) 10 g/10分 未満のポリエチレンを主成分として含有する。これら第1及び第2の態様の電子写真用受像シートは、支持体のトナー受像層側の樹脂層に低密度ポリエチレン(LDPE)を用いることにより、トナー定着性が向上し、表面が平滑化するので光沢性が向上する。また、前記ポリエチレンのMFRが 10 g/10分 未満であるため、ブリスターの発生温度が低下することがなく、熱定着の際に、基体とポリエチレン層との間で、ブリスター(ポリエチレン層のフクレ)が生じることがなく、精緻な画質を得ることができる。更に、低密度ポリエチレンを用いることにより、電子写真用受像シートの脆性が向上する。その結果、高画質の電子写真用受像シートが得られる。

【0007】

本発明の画像形成方法は、前記本発明の電子写真用受像シートを使用し、該電子写真用受像シートに、トナー画像を形成した後、前記電子写真用受像シートの

該画像形成面を、定着ベルト及び定着ローラにより、加熱及び加圧し、冷却した後、前記定着ベルトから剥離する。これにより、定着オイルのないオイルレス機を使用しても、受像紙及びトナーの剥離性、或いは受像紙及びトナー成分のオフセットを防止でき、安定した給紙を実現できると共に、これまでにない良好な光沢性を有し、写真感覚に富む、良好な画像を実現できる。

【0008】

【発明の実施の形態】

<電子写真用受像シート>

前記電子写真用受像シートは、基体の片面又は両面に樹脂層を設けてなる支持体と、該支持体上に、少なくとも1層のトナー受像層を有し、必要に応じて適宜選択したその他の層、例えば、表面保護層、中間層、下塗り層、クッション層、帯電調節（防止）層、反射層、色味調製層、保存性改良層、接着防止層、アンチカール層、平滑化層などを有してなる。これらの各層は単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

【0009】

ー基体ー

前記基体としては、定着温度に耐えることができ、平滑性、白色度、滑り性、摩擦性、帯電防止性、定着後のへこみ等の点で要求を満足できるものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎ー銀塩写真編ー」、株式会社コロナ社刊（昭和54年）（223）～（240）頁に記載の紙、合成高分子（フィルム）等の写真用支持体、などが挙げられる。

【0010】

前記基体の具体例としては、合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系等の合成紙）、上質紙、アート紙、（両面）コート紙、（両面）キャストコート紙、ポリエチレン等の合成樹脂パルプと天然パルプとから作られる混抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、壁紙、裏打用紙、合成樹脂又はエマルション含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙、セルロース繊維紙、等の紙支持体、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン

メタクリレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネイトポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類（例えばトリアセチルセルロース）、等の各種プラスチックフィルム又はシート、該プラスチックフィルム又はシートに白色反射性を与える処理（例えば、フィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させるなどの処理）を施したフィルム又はシート、布類、金属、ガラス類、などが挙げられる。

これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を積層体として併用してもよい。

【0011】

前記基体としては、更に、特開昭62-253159号公報（29）～（31）頁、特開平1-61236号公報（14）～（17）頁、特開昭63-316848号公報、特開平2-22651号公報、同3-56955号公報、米国特許第5,001,033号等に記載の基体も挙げられる。

【0012】

前記基体としては、表面平滑性が高いのが好ましく、具体的に、表面粗さ（王研式平滑度）が、210秒以上であるのが好ましく、250秒以上であるのがより好ましい。

前記表面粗さ（王研平滑度）が210秒に満たないと、画像を形成した際、画像における画質が不良となることがある。

尚、本発明において、前記王研平滑度は、JAPAN TAPPI No. 5 B法で規定される平滑度であり、実質上600程度が好ましく、500秒程度がより好ましい。

【0013】

前記基体の厚みとしては、通常25～300 μ mであり、50～260 μ mが好ましく、75～220 μ mがより好ましい。

前記基体の剛度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、写真画質の受像紙用としてはカラー銀塩写真用の基体に近いものが好ましい。

前記基体の密度としては、定着性能の観点からは、0.7 g/cm³以上であ

ることが好ましい。

【0014】

前記基体の熱伝導率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、特に本発明の画像形成又は画像定着材料を、電子写真用材料における支持体として用いた場合、定着性能の観点から、20℃で相対湿度が65%の条件下において、0.50 kcal/m・h・℃以上であることが好ましい。

尚、本発明において、熱伝導率は、JIS P 8111に準拠して調湿した転写紙を、特開昭53-66279号公報に記載された方法によって測定することができる。

【0015】

前記基体には、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した各種の添加剤を添加させることができる。

前記添加剤としては、例えば、増白剤、導電剤、填料、酸化チタン、群青、カーボンブラック等の顔料、染料などが挙げられる。

【0016】

また、前記基体の片面又は両面には、その上に設けられる層等との密着性を改良する目的で、種々の表面処理や下塗り処理を施してもよい。

前記表面処理としては、例えば、光沢面、又は特開昭55-26507号公報記載の微細面、マット面、又は絹目面の型付け処理、コロナ放電処理、火炎処理、グロー放電処理、プラズマ処理等の活性化処理、などが挙げられる。

前記下塗り処理としては、例えば、特開昭61-846443号公報に記載の方法が挙げられる。

これらの処理は、単独で施してもよいし、また、前記型付け処理等を行った後に前記活性化処理を施してもよいし、更に前記活性化処理等の表面処理後に前記下塗り処理を施してもよく、任意に組合せることができる。

【0017】

前記基体中、前記基体の表面若しくは裏面、又はこれらの組合せにおいて、親水性バインダーと、アルミナゾルや酸化スズ等の半導性金属酸化物と、カーボンブラックその他の帯電防止剤とを塗布してもよい。このような基体としては、具

体的には、特開昭63-220246号公報などに記載の支持体が挙げられる。

【0018】

ーポリエチレンを主成分として含む樹脂層ー

本発明の支持体は、該支持体のトナー受像層側の樹脂層が、下記質量平均密度の範囲及びMFRの範囲のいずれかを少なくとも満たしたポリエチレンを主成分として含むものである。

前記支持体のトナー受像層側の樹脂層におけるポリエチレンは、質量平均密度が 0.925 g/cm^3 未満のものを用いる。質量平均密度が 0.925 g/cm^3 以上であると、トナー定着性が向上せず、光沢性向上効果が得られない。

ここで、前記質量平均密度とは、支持体のトナー受像層側の樹脂層が2種以上のポリエチレンを含有する場合には、その加重平均を意味する。

【0019】

前記支持体のトナー受像層側の樹脂層におけるポリエチレンは、メルトフローレート（MFR）が 10 g/10分 未満であり、好ましくは $2\sim 8\text{ g/10分}$ である。MFRが 10 g/10分 以上であると、ブリスター発生温度が低下し、画像を熱定着する際に、基体とポリエチレン層との間で、ブリスター（ポリエチレン層のフクレ）が生じ、このため、画像が荒れ、写真のような精緻な画質を得ることができない。

なお、前記MFRは、JIS-K 7210（ 230°C 、 2.16 kg 荷重）に準拠して測定した値である。

【0020】

前記支持体のトナー受像層側の樹脂層には、密度の異なる1種又は2種以上のポリエチレンを含有することが好ましく、2種以上のポリエチレンの混合物を用いる場合には、このポリエチレンの混合物が、上記質量平均密度及びMFRの範囲を満たせば特に制限はなく、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）などを組み合わせて用いることができる。

【0021】

前記支持体のトナー受像層側の樹脂層におけるポリエチレンの含有量が、樹脂

層全体に対し60質量%以上が好ましく、70～90質量%がより好ましい。

また、前記支持体のトナー受像層側の樹脂層表面にはゼラチンの下塗り層を設けることが、トナー受像層を塗設時の面状が良好である点から好ましい。

【0022】

前記ポリエチレンを主成分として含む樹脂層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、基体へのポリエチレンフィルムドライラミネート（貼り合せ）、ポリエチレン樹脂の溶剤系塗布、ポリエチレンエマルションの水系塗布、ポリエチレンエマルションの含浸、溶融押出コーティングにより形成することができるが、生産性の点などから溶融押出コーティングにより形成されることが好ましい。

【0023】

前記ポリエチレンを主成分として含む樹脂層の厚さは、特に制限されないが、例えば、1～50 μm 、好ましくは、5～35 μm が適当である。

【0024】

前記ポリエチレンを主成分として含む樹脂層には、上記ポリエチレン以外にも、必要に応じて白色顔料又は蛍光増白剤を含有することが好ましい。

前記蛍光増白剤は、近紫外部に吸収を持ち、400～500 nmに蛍光を発する化合物で、公知の蛍光増白剤が特に制限なく各種使用することができる。該蛍光増白剤としては、K. VeenRataraman編“*The Chemistry of Synthetic Dyes*”V巻8章に記載されている化合物を好適に挙げることができる。具体的には、スチルベン系化合物や、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリン系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。それらの例としては、住友化学製ホワイトフルファーPSN、PHR、HCS、PCS、B；Ciba-Geigy社製UVITEX-OBなどが挙げられる。

【0025】

前記白色顔料としては、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、亜鉛華等が挙げられる。これらの中では、陰蔽性の点から、酸化チタンが好ましい。

【0026】

前記白色顔料又は蛍光増白剤の含有量 (g/m^2) としては、 $0.1 \sim 8 \text{ g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

前記含有量が、 $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ に満たないと、画像形成又は画像定着材料における光透過率が高くなり、一方、 $8 \text{ g}/\text{m}^2$ を超えると、ヒビ割れ、耐接着等の取り扱い性が低下する場合がある。

【0027】

<トナー受像層>

前記トナー受像層は、カラーや黒トナーを受容し、画像を形成するための受像層である。該トナー受像層は、転写工程にて、(静)電気、圧力等にて現像ドラム或いは中間転写体より画像を形成するトナーを受容し、定着工程にて熱、圧力等にて固定化する機能を有する。前記トナー受像層は、熱可塑性樹脂を主成分として含有し、離型剤、その他の成分を含有する。

【0028】

ー熱可塑性樹脂ー

前記熱可塑性樹脂としては、定着時等の温度条件下で変形可能であり、トナーを受容し得るものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナーのバインダー樹脂と同系の樹脂が好ましい。前記トナーの多くにおいてポリエステル樹脂やスチレン、スチレンーブチルアクリレートなどの共重合樹脂が用いられているので、この場合、前記電子写真用受像シートに用いられる熱可塑性樹脂としても、ポリエステル樹脂やスチレン、スチレンーブチルアクリレートなどの共重合樹脂を用いるのが好ましく、ポリエステル樹脂やスチレン、スチレンーブチルアクリレートなどの共重合樹脂を20質量%以上含有するのがより好ましく、また、スチレン、スチレンーブチルアクリレート共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体なども好ましい。

【0029】

前記熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、(イ) エステル結合を有する樹脂、(ロ) ポリウレタン樹脂等、(ハ) ポリアミド樹脂等、(ニ) ポリサルホン

樹脂等、(ホ) ポリ塩化ビニル樹脂等、(ヘ) ポリビニルブチラール等、(ト) ポリカプロラクトン樹脂等、(チ) ポリオレフィン樹脂等、などが挙げられる。

【0030】

前記(イ) エステル結合を有する樹脂としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、アビエチン酸、コハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のジカルボン酸成分（これらのジカルボン酸成分にはスルホン酸基、カルボキシル基等が置換していてもよい）と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのジエーテル誘導体（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2付加物など）、ビスフェノールS、2-エチルシクロヘキシルジメタノール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキシルジメタノール、グリセリン等のアルコール成分（これらのアルコール成分には水酸基などが置換されていてもよい）との縮合により得られるポリエステル樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート等のポリアクリル酸エステル樹脂又はポリメタクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレンアクリレート樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、ビニルトルエンアクリレート樹脂等が挙げられる。

具体的には、特開昭59-101395号公報、同63-7971号公報、同63-7972号公報、同63-7973号公報、同60-294862号公報に記載のものなどが挙げられる。

【0031】

前記ポリエステル樹脂の市販品としては、例えば、東洋紡製のバイロン290、バイロン200、バイロン280、バイロン300、バイロン103、バイロンGK-140、バイロンGK-130；花王製のタフトンNE-382、タフトンU-5、ATR-2009、ATR-2010；ユニチカ製のエリーテルUE3500、UE3210、XA-8153；日本合成化学製のポリエスターTP-220、R-188等が挙げられる。

前記アクリル樹脂の市販品としては、三菱レイヨン（株）製ダイヤナールSE-5437、SE-5102、SE-5377、SE-5649、SE-5466、SE-5482、HR-169、124、HR-1127、HR-116、HR-113、HR-148、HR-131、HR-470、HR-634、HR-606、HR-607、LR-1065、574、143、396、637、162、469、216、BR-50、BR-52、BR-60、BR-64、BR-73、BR-75、BR-77、BR-79、BR-80、BR-83、BR-85、BR-87、BR-88、BR-90、BR-93、BR-95、BR-100、BR-101、BR-102、BR-105、BR-106、BR-107、BR-108、BR-112、BR-113、BR-115、BR-116、BR-117；積水化学工業製エスレックP SE-0020、SE-0040、SE-0070、SE-0100、SE-1010、SE-1035；三洋化成工業ハイマーST95、ST120；三井化学製FM601等が挙げられる。

【0032】

前記（ホ）ポリ塩化ビニル樹脂等としては、例えば、ポリ塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体樹脂、等が挙げられる。

前記（ヘ）ポリビニルブチラル等としては、ポリオール樹脂、エチルセルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース樹脂、等が挙げられる。市販品としては、電気化学工業（株）製、積水化学（株）製等が挙げられる。前記ポリビニルブチラルは、ポリビニルブチラル含有量が70質量%以上、平均重合度500以上のものが好ましく、平均重合度1000以上のものがより好ましく、市販品としては、電気化学工業（株）製デンカブチラル3000-1、4000-2、5000A、6000C；積水化学（株）製エスレックBL-1、BL-2、BL-3、BL-S、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BH-3、BX-1、BX-7、等が挙げられる。

前記（ト）ポリカプロラクトン樹脂等としては、更に、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、フェ

ノール樹脂、等が挙げられる。

前記(チ)ポリオレフィン樹脂等としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等や、エチレンやプロピレン等のオレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体樹脂や、アクリル樹脂、等が挙げられる。

【0033】

前記熱可塑性樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上でもよく、これに加えて、これらの混合物、これらの共重合体等も使用することができる。

【0034】

前記熱可塑性樹脂としては、前記トナー受像層を形成した状態で後述のトナー受像層物性を満足できるものが好ましく、樹脂単独でも前述のトナー受像層物性を満足できるものがより好ましく、前述のトナー受像層物性の異なる樹脂を2以上併用することも好ましい。

【0035】

前記熱可塑性樹脂としては、トナーに用いられている熱可塑性樹脂に比べて分子量が大きいものが好ましい。ただし、該分子量はトナーに用いられている熱可塑性樹脂と、前記トナー受像層に用いられている樹脂との熱力学的特性の関係によっては、必ずしも前述の分子量の関係が好ましいとは限らない。例えば、トナーに用いられている熱可塑性樹脂より、前記トナー受像層に用いられている樹脂の軟化温度の方が高い場合、分子量は同等か、前記トナー受像層に用いられている樹脂の方が小さいことが好ましい場合がある。

前記熱可塑性樹脂として、同一組成の樹脂であって互いに平均分子量が異なるものの混合物を用いるのも好ましい。また、トナーに用いられている熱可塑性樹脂の分子量との関係としては、特開平8-334915号公報に開示されている関係が好ましい。

前記熱可塑性樹脂の分子量分布としては、前記トナーに用いられている熱可塑性樹脂の分子量分布よりも広いものが好ましい。

前記熱可塑性樹脂としては、特公平5-127413号公報、特開平8-194394号公報、特開平8-334915号公報、特開平8-334916号公報、特開平9-171265号公報、特開平10-221877号公報等の開示

されている物性等を満足するものが好ましい。

【0036】

前記トナー受像層に使用される熱可塑性樹脂としては、以下の(i)～(ii)の理由により、水可溶性樹脂、水分散性樹脂等の水系樹脂であるのが特に好ましい。

(i) 塗布乾燥工程での有機溶剤の排出が無く、環境適性、作業適性に優れる。

(ii) ワックス等の離型剤は、室温では溶剤に溶解し難いものが多く、使用に際して予め溶媒(水、有機溶剤)に分散することが多い。また、水分散形態の方が安定でかつ製造工程適性優れる。更に、水系塗布の方が塗布乾燥の過程でワックスが表面にブリーディングし易く、離型剤の効果(耐オフセット性、耐接着性等)を得易い。

【0037】

前記水系樹脂としては、水溶性樹脂、水分解性樹脂であれば、その組成、結合構造、分子構造、分子量、分子量分布、形態を特定するものではない。ポリマーの水系化基の例としては、スルホン酸基、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、又はエーテル基等が挙げられる。

前記水溶性樹脂の例としては、リサーチ・ディスクロージャー17, 643号の26頁、同18, 716号の651頁、同307, 105号の873～874頁及び特開昭64-13546号公報の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。

具体的には、例えば、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ビニルピロリドン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、水溶性ポリエステル、水溶性アクリル、水溶性ポリウレタン、水溶性ナイロン、水溶性エポキシ樹脂を使用することができる。また、ゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウム等の含有量を減らした所謂脱灰ゼラチンから選択すればよく、組み合わせて用いることも好ましい。市販品では水溶性ポリエステルとして瓦応化学工業(株)製の各種プラスチックコート、大日本インキ化学工業製ファインテックスESシリーズ、水溶性アクリルとして日本純薬製ジュリマーATシリーズ、大日本インキ化学工業製ファインテックス6161、K-9

6、星光化学工業製ハイロスNL-1189、BH-997L等が挙げられる。

【0038】

また、水分散性樹脂としては、水分散アクリル樹脂、水分散ポリエステル樹脂、水分散ポリスチレン系樹脂、水分散ウレタン樹脂等の水分散型樹脂；アクリル樹脂エマルジョン、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、SBR（スチレン・ブタジエン・ゴム）エマルジョン等のエマルジョン、上記（イ）～（チ）の熱可塑性樹脂を水分散した樹脂やエマルジョン、或いは、これらの共重合体、混合物、及びカチオン変性のもの等の中から適宜選択し、2種以上を組み合わせることができる。

前記水分散性樹脂の市販品としては、例えば、ポリエステル系では東洋紡製バイロナールシリーズや、高松油脂製ペスレジンAシリーズ、花王製タフトンUEシリーズ、日本合成ポリエステルWRシリーズ、ユニチカ製エリエールシリーズ、アクリル系では星光化学工業製ハイロスXE、KE、PEシリーズ、日本純薬製ジュリマーETシリーズ等が挙げられる。

用いるポリマーの成膜温度（MFT）は、プリント前の保存に対しては、室温以上が好ましく、トナー粒子の定着に対しては100℃以下が好ましい。

【0039】

本発明においては、前記熱可塑性樹脂として、下記（1）～（4）の特性を満たす自己分散型水系ポリエステル樹脂エマルジョンを用いることが好ましい。これは、界面活性剤を使用しない自己分散型なので、高湿雰囲気でも吸湿性が低く、水分による軟化点低下が少なく、定着時のオフセット発生、保存時のシート間接着故障の発生を抑制できる。また、水系であるため環境性、作業性に優れている。更に、凝集エネルギーが高い分子構造をとりやすいポリエステル樹脂を用いているので、保存環境では十分な硬度を有しながら、電子写真の定着工程では低弾性（低粘性）の熔融状態となり、トナーが受像層に埋め込まれて十分な高画質が達成可能となる。

（1）数平均分子量（ M_n ）は5000～10000が好ましく、5000～7000がより好ましい。

（2）分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は ≤ 4 が好ましく、 M_w ／

$Mn \leq 3$ がより好ましい。

(3) ガラス転移温度 (T_g) は $40 \sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ がより好ましい。

(4) 体積平均粒子径は $20 \sim 200 \text{ nm } \phi$ が好ましく、 $40 \sim 150 \text{ nm } \phi$ がより好ましい。

【0040】

— 離型剤 —

本発明の離型剤は、トナー受像層のオフセットを防ぐため、トナー受像層に配合される。本発明で使用される離型剤は、定着温度において加熱・融解し、トナー受像層表面に析出してトナー受像層表面に偏在し、更に、冷却・固化されることによってトナー受像層表面に離型剤材料の層を形成するものであれば、その種類は限定されない。

このような作用効果を奏する離型剤としては、シリコン化合物、フッ素化合物、ワックス及びマツト剤からなる群より選択される少なくとも1種以上の離型剤が挙げられる。好ましくは、シリコンオイル、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、及びシリコン粒子並びにポリエチレンワックス粒子からなる群より選択される少なくとも1種以上の離型剤が挙げられる。

【0041】

具体的には、本発明に使用される離型剤として、例えば、幸書房「改訂 ワックスの性質と応用」や、日刊工業新聞社発行のシリコンハンドブック記載の化合物を用いることができる。また、特公昭59-38581号、特公平4-32380号、特許第2838498号、同2949558号、特開昭50-117433号、同52-52640号、同57-148755号、同61-62056号、同61-62057号、同61-118760号、特開平2-42451号、同3-41465号、同4-212175号、同4-214570号、同4-263267号、同5-34966号、同5-119514号、同6-59502号、同6-161150号、同6-175396号、同6-219040号、同6-230600号、同6-295093号、同7-36210号、同7-43940号、同7-56387号、同7-56390号、同7-64335号

、同 7-199681 号、同 7-223362 号、同 7-287413 号、同 8-184992 号、同 8-227180 号、同 8-248671 号、同 8-248799 号、同 8-248801 号、同 8-278663 号、同 9-152739 号、同 9-160278 号、同 9-185181 号、同 9-319139 号、同 9-319143 号、同 10-20549 号、同 10-48889 号、同 10-198069 号、同 10-207116 号、同 11-2917 号、同 11-44969 号、同 11-65156 号、同 11-73049 号、同 11-194542 号各公報に記載のトナーに用いられているシリコン系化合物、フッ素化合物又はワックスも好ましく用いることができる。また、これら化合物を複数組合わせて使用することもできる。

【0042】

具体的には、シリコン系化合物としては、シリコンオイルとして無変性シリコンオイル（具体的には、ジメチルシロキサンオイルや、メチルヒドロジェンシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、市販品として信越化学工業製 KF-96、KF-96L、KF-96H、KF-99、KF-50、KF-54、KF-56、KF-965、KF-968、KF-994、KF-995、HIVAC F-4、F-5；東レ・ダウコーニング・シリコン製 SH200、SH203、SH490、SH510、SH550、SH710、SH704、SH705、SH7028A、SH7036、SM7060、SM7001、SM7706、SH7036、SH8710、SH1107、SH8627；東芝シリコン製 TSF400、TSF401、TSF404、TSF405、TSF431、TSF433、TSF434、TSF437、TSF450 シリーズ、TSF451 シリーズ、TSF456、TSF458 シリーズ、TSF483、TSF484、TSF4045、TSF4300、TSF4600、YF33 シリーズ、YF-3057、YF-3800、YF-3802、YF-3804、YF-3807、YF-3897、XF-3905、XS69-A1753、TEX100、TEX101、TEX102、TEX103、TEX104、TSW831、など）、アミノ変性シリコンオイル（市販品として信越化学工業製 KF-857、KF-858、KF-859、KF-861、KF

ー 864、KF-880、東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SF8417、SM8709、東芝シリコーン製 TSF4700、TSF4701、TSF4702、TSF4703、TSF4704、TSF4705、TSF4706、TEX150、TEX151、TEX154 など)、カルボキシ変性シリコーンオイル(市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 BY16-880、東芝シリコーン製 TSF4770、XF42-A9248 など)、カルビノール変性シリコーンオイル(市販品として東芝シリコーン製 XF42-B0970 など)、ビニル変性シリコーンオイル(市販品として東芝シリコーン製 XF40-A1987 など)、エポキシ変性シリコーンオイル(市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SF8411、SF8413; 東芝シリコーン製 TSF3965、TSF4730、TSF4732、XF42-A4439、XF42-A4438、XF42-A5041、XC96-A4462、XC96-A4463、XC96-A4464、TEX170 など)、ポリエーテル変性シリコーンオイル(市販品として信越化学工業製 KF-351(A)、KF-352(A)、KF-353(A)、KF-354(A)、KF-355(A)、KF-615(A)、KF-618、KF-945(A); 東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SH3746、SH3771、SF8421、SF8419、SH8400、SF8410; 東芝シリコーン製 TSF4440、TSF4441、TSF4445、TSF4446、TSF4450、TSF4452、TSF4453、TSF4460 など)、シラノール変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル(市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SF8427、SF8428、東芝シリコーン製 TSF4750、TSF4751、XF42-B0970 など)、アルキル変性シリコーンオイル(市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 SF8416、東芝シリコーン製 TSF410、TSF411、TSF4420、TSF4421、TSF4422、TSF4450、XF42-334、XF42-A3160、XF42-A3161 など)、フッ素変性シリコーンオイル(市販品として東レ・ダウコーニング・シリコーン製 FS1265、東芝シリコーン製 FQF501 など)、シリコーンゴムやシリコーン

微粒子（市販品として東レ・ダウコーニング・シリコン製SH851U、SH745U、SH55UA、SE4705U、SH502UA&B、SRX539U、SE6770U-P、DY38-038、DY38-047、トレフィルF-201、F-202、F-250、R-900、R-902A、E-500、E-600、E-601、E-506、BY29-119；東芝シリコン製トスパール105、120、130、145、240、3120など）、シリコン変性樹脂（具体的には、オレフィン樹脂やポリエステル樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂などやこれらの共重合樹脂をシリコン変性した化合物など、市販品として大日精化製ダイアロマーSP203V、SP712、SP2105、SP3023；日本油脂製モディパーFS700、FS710、FS720、FS730、FS770；東亜合成化学製サイマックUS-270、US-350、US-352、US-380、US-413、US-450、レゼダGP-705、GS-30、GF-150、GF-300；東レ・ダウコーニング・シリコン製SH997、SR2114、SH2104、SR2115、SR2202、DCI-2577、SR2317、SE4001U、SRX625B、SRX643、SRX439U、SRX488U、SH804、SH840、SR2107、SR2115；東芝シリコン製YR3370、TSR1122、TSR102、TSR108、TSR116、TSR117、TSR125A、TSR127B、TSR144、TSR180、TSR187、YR47、YR3187、YR3224、YR3232、YR3270、YR3286、YR3340、YR3365、TEX152、TEX153、TEX171、TEX172など）、反応性シリコン化合物（具体的には、付加反応型や、過酸化物硬化型、紫外線硬化型があり、市販品として東芝シリコン製TSR1500、TSR1510、TSR1511、TSR1515、TSR1520、YR3286、YR3340、PSA6574、TPR6500、TPR6501、TPR6600、TPR6702、TPR6604、TPR6700、TPR6701、TPR6705、TPR6707、TPR6708、TPR6710、TPR6712、TPR6721、TPR672

2、UV9300、UV9315、UV9425、UV9430、XS56-A2775、XS56-A2982、XS56-A3075、XS56-A3969、XS56-A5730、XS56-A8012、XS56-B1794、SL6100、SM3000、SM3030、SM3200、YSR3022など）などが挙げられる。

【0043】

前記フッ素化合物としては、フッ素オイル（市販品としてダイキン工業製ダイフロイル#1、#3、#10、#20、#50、#100、ユニダインTG-440、TG-452、TG-490、TG-560、TG-561、TG-590、TG-652、TG-670U、TG-991、TG-999、TG-3010、TG-3020、TG-3510；トーケムプロダクツ製MF-100、MF-110、MF-120、MF-130、MF-160、MF-160E；旭硝子製サーフロンS-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145；三井フロロケミカル製FC-430、FC-431など）、フッ素ゴム（市販品として東レ・ダウコーニング・シリコン製LS63Uなど）、フッ素変性樹脂（市販品として日本油脂製モディパーF200、F220、F600、F2020、F3035；大日精化製ダイアロマーFF203、FF204；旭硝子製サーフロンS-381、S-383、S-393、SC-101、SC-105、KH-40、SA-100；トーケムプロダクツ製EF-351、EF-352、EF-801、EF-802、EF-601、TFE、TFEA、TFEMA、PDFOH；住友3M製THV-200Pなど）、フッ素スルホン酸化合物（市販品としてトーケムプロダクツ製EF-101、EF-102、EF-103、EF-104、EF-105、EF-112、EF-121、EF-122A、EF-122B、EF-122C、EF-123A、EF-123B、EF-125M、EF-132、EF-135M、EF-305、FBSA、KFBS、LFBSなど）、フルオロスルホン酸、フッ素酸化合物や塩（具体的には無水フッ酸、稀フッ酸、ハウフッ酸、ハウフッ化亜鉛、ハウフッ化ニッケル、ハウフッ化錫、ハウフッ化鉛、ハウフッ化銅、ケイフッ酸、フッ化チタン酸カリウム、パーフルオロカプリル酸、パーフ

ルオロオクタン酸アンモニウムなど)、無機フッ化物(具体的にはフッ化アルミニウム、ケイフッ化カリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化亜鉛4水和物、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、フッ化バリウム、フッ化錫、フッ化カリウム、酸性フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化チタン酸、フッ化ジルコン酸、六フッ化リン酸アンモニウム、六フッ化リン酸カリウムなど)などが挙げられる。

【0044】

前記ワックスとしては、石油ワックスとして、パラフィンワックス(市販品として日本精錬製パラフィンワックス155、150、140、135、130、125、120、115、HNP-3、HNP-5、HNP-9、HNP-10、HNP-11、HNP-12、HNP-14G、SP-0160、SP-0145、SP-1040、SP-1035、SP-3040、SP-3035、NPS-8070、NPS-L-70、OX-2151、OX-2251、EMUSTAR-0384、EMUSTAR-0136;中京油脂製セロゾール686、428、651-A、A、H-803、B-460、E-172、866、K-133、ハイドリンD-337、E-139;日石三菱石油製125°パラフィン、125°FD、130°パラフィン、135°パラフィン、135°H、140°パラフィン、140°N、145°パラフィン、パラフィンワックスMなど);マイクロクリスタリンワックス(市販品として日本精錬製Hi-Mic-2095、Hi-Mic-3090、Hi-Mic-1080、Hi-Mic-1070、Hi-Mic-2065、Hi-Mic-1045、Hi-Mic-2045、EMUSTAR-0001、EMUSTAR-042X;中京油脂製セロゾール967、M;日石三菱石油製155マイクロワックス、180マイクロワックスなど)、ペトロラタム(市販品として日本精錬製OX-1749、OX-0450、OX-0650B、OX-0153、OX-261BN、OX-0851、OX-0550、OX-0750B、JP-1500、JP-056R、JP-011Pなど);フィッシュートロプシュワックス(市販品として日本精錬製FT100、FT-0070など);酸アミド化合物或いは酸イミド化合物(具体的には、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミドなど、市販品と

して中京油脂製セロゾール 920、B-495、ハイミクロン G-270、G-110、ハイドリン D-757 など) などが挙げられる。

【0045】

変性ワックスとしては、アミン変性ポリプロピレン（市販品として三洋化成製 QN-7700）、アクリル酸変性やフッ素変性、オレフィン変性ワックス、ウレタン型ワックス（市販品として日本精錬製 NPS-6010、HAD-5090 など）、アルコール型ワックス（市販品として日本精錬製 NPS-9210、NPS-9215、OX-1949、XO-020T など）などが挙げられる。

水素化ワックスとしては、硬化ひまし油（市販品として伊藤製油製カスターワックスなど）、ヒマシ油誘導体（市販品として伊藤製油製の脱水ヒマシ油 DCO、DCO Z-1、DCO Z-3、ヒマシ油脂肪酸 CO-FA、リシノレイン酸、脱水ヒマシ油脂肪酸 DCO-FA、脱水ヒマシ油脂肪酸エポキシエステル D-4 エステル、ヒマシ油系ウレタンアクリレート CA-10、CA-20、CA-30、ヒマシ油誘導体 MINERASOL S-74、S-80、S-203、S-42X、S-321、特殊ヒマシ油系縮合脂肪酸 MINERASOL RC-2、RC-17、RC-55、RC-335、特殊ヒマシ油系縮合脂肪酸エステル MINERASOL LB-601、LB-603、LB-604、LB-702、LB-703、#11、L-164、など）、ステアリン酸（市販品として伊藤製油製の 12-ヒドロキシステアリン酸など）、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、セバシン酸（市販品として伊藤製油製のセバシン酸など）、ウンデシレン酸（市販品として伊藤製油製のウンデシレン酸など）、ヘプチル酸（市販品として伊藤製油製のヘプチル酸など）、マレイン酸、高度マレイン化油（市販品として伊藤製油製の HIMALEIN DC-15、LN-10、00-15、DF-20、SF-20 など）、吹込油（市販品として伊藤製油製のセルボノール #10、#30、#60、R-40、S-7 など）、シクロペンタジエン化油（市販品として伊藤製油製の CP オイル、CP オイル-S など）などの合成ワックス等が挙げられる。

【0046】

天然ワックスとしては、植物系ワックス及び鉱物系ワックスの少なくともいず

れかであるのが好ましく、特に植物系ワックスが好ましい。また該天然ワックスとしては、特に、前記トナー受像層の熱可塑性樹脂として水系の熱可塑性樹脂を用いた場合の相溶性等の点で、水分散型ワックスが好ましい。

【0047】

前記植物系ワックスとしては、例えば、カルナバワックス（市販品として日本精鑛製 EMUSTAR-0413、中京油脂製セロゾール 524 など）、ヒマシ油（市販品として伊藤製油製精製ヒマシ油など）、ナタネ油、大豆油、木ろう、綿ろう、ライスワックス、サトウキビワックス、キャンデリラワックス、ジャパソワックス、ホホバ油、動物系ワックスとして蜜蝋、ラノリン、鯨蝋、ステ蝋（鯨油）、及び、羊毛蝋等が挙げられる。これらの中でも、特に、耐オフセット性、耐接着性、通紙性、光沢感が優れ、ひび割れが生じ難く、高画質の画像を形成可能な電子写真用受像シートを提供可能である点で、融点が 70～95℃のカルナバワックスが特に好ましい。

【0048】

前記鉱物系ワックスとしては、例えば、モンタンワックス、モンタン系エステルワックス、オゾケライト、セレシン等の天然ワックスや、脂肪酸エステル（市販品として新日本理化製サンソサイザー DOA、AN-800、DINA、DIDA、DOZ、DOS、TOTM、TITM、E-PS、nE-PS、E-PO、E-4030、E-6000、E-2000H、E-9000H、TCP、C-1100 など）、合成炭化水素としてポリエチレンワックス（市販品として中京油脂製ポリロン A、393、H-481；三洋化成製サンワックス E-310、E-330、E-250P、LEL-250、LEL-800、LEL-400P など）、ポリプロピレンワックス（市販品として三洋化成製ビスコール 330-P、550-P、660-P）等が挙げられる。これらの中でも、特に、耐オフセット性、耐接着性、通紙性、光沢感が優れ、ひび割れが生じ難く、高画質の画像を形成可能な電子写真用受像シートを提供可能である点で、融点が 70～95℃のモンタンワックスが特に好ましい。

【0049】

前記天然ワックスの前記トナー受像層（表面）における含有量（g/m²）と

しては、 $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.2 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

前記含有量が、 0.1 g/m^2 未満であると、耐オフセット性、耐接着性が特に不十分となることがある一方、 4 g/m^2 を超えると、ワックス量が多過ぎ、形成される画像の画質が劣ることがある。

【0050】

前記天然ワックスの融点 ($^{\circ}\text{C}$) としては、特に、耐オフセット性、及び、通紙性の点で、 $70 \sim 95^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $75 \sim 90^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

【0051】

前記マット剤としては、種々の公知のものが挙げられる。マット剤として用いられる固体粒子は、無機粒子と有機粒子とに分類できる。無機マット剤の材料としては、具体的には、酸化物（例えば、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム）、アルカリ土類金属塩（例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム）、ハロゲン化銀（例えば、塩化銀、臭化銀）及びガラスが挙げられる。

【0052】

前記無機マット剤としては、例えば、西独特許 2529321 号、英国特許 760775 号、同 1260772 号、米国特許 1201905 号、同 2192241 号、同 3053662 号、同 3062649 号、同 3257206 号、同 3225555 号、同 3353958 号、同 3370951 号、同 3411907 号、同 3437484 号、同 3523022 号、同 3615554 号、同 3635714 号、同 3769020 号、同 4021245 号、同 4029504 号の各明細書に記載されたものが挙げられる。

【0053】

前記有機マット剤の材料には、デンプン、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート）、セルロースエーテル（例えば、エチルセルロース）及び合成樹脂が含まれる。合成樹脂は、水不溶性又は水難溶性であることが好ましい。水不溶性又は水難溶性の合成樹脂の例には、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（例えば、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ポリアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリグリシジル（メタ）アクリレート）、ポリ（

メタ) アクリルアミド、ポリビニルエステル (例えば、ポリ酢酸ビニル)、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン (例えば、ポリエチレン)、ポリスチレン、ベンゾグアナミン樹脂、ホルムアルデヒド縮合ポリマー、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール及びポリ塩化ビニリデンが含まれる。

以上のポリマーに使用されるモノマーを組み合わせたコポリマーを用いてもよい。

【0054】

前記コポリマーの場合、少量の親水性の繰り返し単位が含まれていてもよい。親水性の繰り返し単位を形成するモノマーの例には、アクリル酸、メタクリル酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、スルホアルキル (メタ) アクリレート及びスチレンスルホン酸が含まれる。

有機マツト剤としては、例えば、英国特許1055713号、米国特許1939213号、同2221873号、同2268662号、同2322037号、同2376005号、同2391181号、同2701245号、同2992101号、同3079257号、同3262782号、同3443946号、同3516832号、同3539344号、同3591379号、同3754924号、同3767448号の各明細書、特開昭49-106821号公報、特開昭57-14835号公報に記載されたものが挙げられる。

また、二種類以上の固体粒子を併用してもよい。固体粒子の平均粒径は、例えば、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $4 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが適当である。固体粒子の使用量は、 $0.01 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは、 $0.02 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ であることが適当である。

【0055】

本発明のトナー受像層に添加される離型剤としては、これらの誘導体や、酸化物、精製品、混合物を用いることもできる。また、これらは、反応性の置換基を有していてもよい。

【0056】

前記離型剤の融点 ($^{\circ}\text{C}$) としては、特に耐オフセット性、及び、通紙性の点で

、70～95℃が好ましく、75～90℃がより好ましい。

また前記離型剤としては、特に、前記トナー受像層の熱可塑性樹脂として水系の熱可塑性樹脂を用いた場合の相溶性等の点で、水分散型の離型剤が好ましい。

【0057】

前記離型剤の、前記トナー受像層における含有量としては、0.1～10質量%が好ましく、0.3～8.0質量%がより好ましく、0.5～5.0質量%が更に好ましい。

【0058】

—その他の成分—

前記その他の成分としては、トナー受像層の熱力学的特性を改良する目的で添加される各種添加剤、例えば、着色剤、可塑剤、フィラー、架橋剤、帯電制御剤、乳化物、分散物等が挙げられる。これらのトナー受像層に含有されるその他の成分としては、画像定着時におけるトナー受像層の熱伝導性（低熱伝導性）に優れる点で、中空粒子形状であるのが好ましく、特に、前記顔料が中空粒子形状であるのが好ましい。

【0059】

—着色剤—

前記着色剤としては、蛍光増白剤、白色顔料、有色顔料、染料等が挙げられる。

前記蛍光増白剤は、近紫外部に吸収を持ち、400～500nmに蛍光を発する化合物で、公知の蛍光増白剤が特に制限なく各種使用することができる。該蛍光増白剤としては、K. Veen Rataraman 編 “The Chemistry of Synthetic Dyes” V 巻 8 章に記載されている化合物を好適に挙げることができる。具体的には、スチルベン系化合物や、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリン系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。それらの例としては、住友化学製ホワイトフルファー PSN、PHR、HCS、PCS、B；Ciba-Geigy 社製 UVITEX-OB などが挙げられる。

【0060】

前記白色顔料としては、フィラーの項で述べた無機顔料（例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム他）を用いることができる。有色顔料としては、特開昭63-44653号公報等に記載されている各種顔料及びアゾ顔料（例えば、アゾレーキ；カーミン6B、レッド2B、不溶性アゾ；モノアゾイエロ、ジスアゾイエロ、ピラゾロオレンジ、バルカンオレンジ、縮合アゾ系；クロモフタルイエロ、クロモフタルレッド）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン系；銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、シオキサジン系；ジオキサジンバイオレット、イソインドリノン系；イソインドリノンイエロ、スレン系；ペリレン、ペリノン、フラバントロン、チオインジゴ、レーキ顔料（例えば、マラカイトグリーン、ローダミンB、ローダミンG、ビクトリアブルーB）又無機顔料（例えば、酸化物、二酸化チタン、ベンガラ、硫酸塩；沈降性硫酸バリウム、炭酸塩；沈降性炭酸カルシウム、硅酸塩；含水硅酸塩、無水硅酸塩、金属粉；アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末、カーボンブラック、黄鉛、紺青等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記顔料としては、特に酸化チタンが好ましい。

【0061】

前記顔料の形状としては、特に制限はないが、画像定着時の伝熱性（低熱伝導性）に優れる点で、中空粒子形状であるのが好ましい。

【0062】

前記染料としては、公知の種々の染料を用いることができる。

油溶性染料としては、アントラキノン系化合物、アゾ系化合物などが挙げられる。

水不溶性染料の具体例としては、C. I. Vat ヴァイオレット1、C. I. Vat ヴァイオレット2、C. I. Vat ヴァイオレット9、C. I. Vat ヴァイオレット13、C. I. Vat ヴァイオレット21、C. I. Vat ブルー1、C. I. Vat ブルー3、C. I. Vat ブルー4、C. I. Vat ブルー6、C. I. Vat ブルー14、C. I. Vat ブルー20、C. I. Vat ブルー35等の建染染料、C. I. ディスパーズヴァイオレット1、C. I. ディスパーズヴァイオレット4、C. I. ディスパーズヴァイオレット10、C. I.

．デイスパーズブルー 3、C. I. デイスパーズブルー 7、C. I. デイスパーズブルー 58 等の分散染料、C. I. ソルベントヴァイオレット 13、C. I. ソルベントヴァイオレット 14、C. I. ソルベントヴァイオレット 21、C. I. ソルベントヴァイオレット 27、C. I. ソルベントブルー 11、C. I. ソルベントブルー 12、C. I. ソルベントブルー 25、C. I. ソルベントブルー 55 等の油溶性染料が挙げられる。

【0063】

また、銀塩写真で用いられているカラードカプラーも好ましく用いることができる。

【0064】

前記着色剤の、前記トナー受像層（表面）における含有量（ g/m^2 ）としては、 $0.1 \sim 8 \text{ g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

前記着色剤の含有量が $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ に満たないと、トナー受像層における光透過率が高くなり、一方、着色剤の含有量が $8 \text{ g}/\text{m}^2$ を超えると、ヒビ割れ、耐接着等の取り扱い性が悪いことがある。

【0065】

—可塑剤—

前記可塑剤としては、公知の樹脂用の可塑剤を特に制限なく使用することができる。該可塑剤は、トナーを定着する時の熱及び／又は圧力によって、トナー受像層が流動又は柔軟化するのを調整する機能を有する。

前記可塑剤としては、「化学便覧」（日本化学会編、丸善）や、「可塑剤—その理論と応用—」（村井孝一編著、幸書房）や、「可塑剤の研究 上」「可塑剤の研究 下」（高分子化学協会編）や、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）等を参考にして選択することができる。

【0066】

前記可塑剤は、高沸点有機溶剤や熱溶剤などとして記載されているものもあるが、例えば、特開昭 59-83154 号、同 59-178451 号、同 59-178453 号、同 59-178454 号、同 59-178455 号、同 59-178457 号、同 62-174754 号、同 62-245253 号、同 61-2

09444号、同61-200538号、同62-8145号、同62-9348号、同62-30247号、同62-136646号、同62-174754号、同62-245253号、同61-209444号、同61-200538号、同62-8145号、同62-9348号、同62-30247号、同62-136646号、特開平2-235694号各公報等に記載されているようなエステル類（例えば、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、アビエチン酸エステル類、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類、アゼライン酸エステル類、安息香酸エステル類、酪酸エステル類、エポキシ化脂肪酸エステル類、グリコール酸エステル類、プロピオン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、クエン酸エステル類、スルホン酸エステル類、カルボン酸エステル類、コハク酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、フタル酸エステル類、ステアリン酸エステル類など）、アミド類（例えば、脂肪酸アミド類、スルホアミド類など）、エーテル類、アルコール類、ラクトン類、ポリエチレンオキシ類などの化合物が挙げられる。

前記可塑剤は、樹脂に混合して使用することができる。

【0067】

前記可塑剤としては、比較的低分子量のポリマーを用いることができる。この場合、該可塑剤の分子量としては、可塑化されるべきバインダー樹脂の分子量より低いものが好ましく、分子量が15000以下、好ましくは、5000以下であるものが適当である。また、ポリマー可塑剤の場合、可塑化されるべきバインダー樹脂と同種のポリマーであることが好ましい。例えば、ポリエステル樹脂の可塑化には、低分子量のポリエステルが好ましい。更にオリゴマーも可塑剤として用いることができる。上記に挙げた化合物以外にも市販品として、例えば、旭電化工業製アデカサイザーPN-170、PN-1430；C. P. HALL社製品PARAPLEX-G-25、G-30、G-40；理化ハーキュレス製品エステルガム8L-JA、エステルR-95、ペントリン4851、FK115、4820、830、ルイゾール28-JA、ピコラスチックA75、ピコテックスLC、クリスタレックス3085等が挙げられる。

【0068】

前記可塑剤は、トナー粒子がトナー受像層に埋め込まれる際に生じる応力や歪み（弾性力や粘性などの物理的な歪み、分子やバインダー主鎖やペンダント部分などの物質収支による歪み等）を緩和するために任意に使用することができる。

前記可塑剤は、トナー受像層中において、ミクロに分散された状態でもよいし、海島状にミクロに相分離した状態でもよいし、バインダー等の他の成分と充分に混合溶解した状態でもよい。

前記可塑剤の、前記トナー受像層における含有量としては、0.001～90質量%が好ましく、0.1～60質量%がより好ましく、1～40質量%が更に好ましい。

前記可塑剤は、スベリ性（摩擦力低下による搬送性向上）の調整や、定着部オフセット（定着部へのトナーや層の剥離）の改良、カールバランスの調整、帯電調整（トナー静電像の形成）等の目的で使用してもよい。

【0069】

——フィラー——

前記フィラーとしては、有機又は無機のフィラーが挙げられ、バインダー樹脂用の補強剤や、充填剤、強化材として公知のものが用いることができる。該フィラーとしては、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）、「新版 プラスチック配合剤 基礎と応用」（大成社）、「フィラーハンドブック」（大成社）等を参考にして選択することができる。

また、前記フィラーとして、各種無機フィラー（又は顔料）を用いることができる。無機顔料としては、例えば、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛、酸化コバルト、ストロンチウムクロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ムライト等が挙げられる。フィラーとしては、特に、シリカや、アルミナが好ましい。これらのフィラーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また前記フィラーとしては、粒径の小さいものが好ましい。粒径が大きいと、トナー受像層の表面が粗面化し易い。

【0070】

前記シリカには、球状シリカと無定形シリカが含まれる。該シリカは、乾式法

、湿式法又はエアロゲル法により合成できる。疎水性シリカ粒子の表面を、トリメチルシリル基又はシリコーンで表面処理してもよい。シリカとしては、コロイド状シリカが好ましい。シリカの平均粒径としては、4～120 nmが好ましく、4～90 nmがより好ましい。

前記シリカは、多孔質であるのが好ましい。多孔質シリカの平均孔径は、50～500 nmが好ましい。また、多孔質シリカの質量当りの平均孔容積は、例えば、0.5～3 ml/gが好ましい。

【0071】

前記アルミナには、無水アルミナ及びアルミナ水和物が含まれる。無水アルミナの結晶型としては、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ζ 、 η 、 θ 、 κ 、 ρ 又は χ を用いることができる。無水アルミナよりもアルミナ水和物の方が好ましい。アルミナ水和物としては、一水和物又は三水和物を用いることができる。一水和物には、擬ベーマイト、ベーマイト及びダイアスポアが含まれる。三水和物には、ジブサイト及びバイヤライトが含まれる。アルミナの平均粒径としては、4～300 nmが好ましく、4～200 nmがより好ましい。アルミナは、多孔質であるのが好ましい。多孔質アルミナの平均孔径としては、50～500 nmが好ましい。多孔質アルミナの質量当りの平均孔容積としては、0.3～3 ml/g程度が好ましい。

【0072】

前記アルミナ水和物は、アルミニウム塩溶液にアンモニアを加えて沈澱させるゾルゲル法又はアルミン酸アルカリを加水分解する方法により合成できる。無水アルミナは、アルミナ水和物を加熱により脱水することで得ることができる。

前記フィラーは、添加する層のバインダーの乾燥質量に基づいて、5～200質量%であることが好ましい。

【0073】

— 架橋剤 —

前記架橋剤は、トナー受像層の保存安定性や、熱可塑性等を調整するために配合することができる。このような架橋剤としては、反応基としてエポキシ基や、イソシアネート基、アルデヒド基、活性ハロゲン基、活性メチレン基、アセチレン基、その他公知の反応基を2個以上分子内に有する化合物が用いられる。

【0074】

前記架橋剤として、これとは別に、水素結合や、イオン結合、配位結合等により結合を形成することが可能な基を2個以上有する化合物も用いることができる。

前記架橋剤としては、樹脂用のカップリング剤や、硬化剤、重合剤、重合促進剤、凝固剤、造膜剤、造膜助剤等として公知の化合物を用いることができる。カップリング剤の例としては、例えば、クロロシラン類や、ビニルシラン類、エポキシシラン類、アミノシラン類、アルコキシアルミニウムキレート類、チタネートカップリング剤などが挙げられる他、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)等に挙げられた公知のものを用いることができる。

【0075】

——帯電制御剤——

本発明のトナー受像層には、トナーの転写や、付着等を調整したり、トナー受像層の帯電接着を防止するために、帯電調整剤を含有させることが好ましい。前記帯電調整剤としては、従来から公知の各種帯電調整剤を使用することができる。このような帯電調整剤としては、例えば、カチオン界面活性剤や、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の界面活性剤等の他、高分子電解質、導電性金属酸化物等を使用できる。例えば、第4級アンモニウム塩や、ポリアミン誘導体、カチオン変性ポリメチルメタクリレート、カチオン変性ポリスチレン等のカチオン系帯電防止剤、アルキルホスフェート、アニオン系ポリマー等のアニオン系帯電防止剤、脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド等のノニオン系帯電防止剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0076】

トナーが負電荷を有する場合、トナー受像層に配合される帯電調整剤としては、例えば、カチオンやノニオンが好ましい。

導電性金属酸化物としては、例えば、 ZnO や、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 等を挙げることができる。これらの導電性金属酸化物は、単独で使用しても良く、これらの複合酸化物で使用しても良い。また、金属酸化物は、異種元素を更に含有させてもよく、例

例えば、 ZnO に対して、 Al 、 In 等、 TiO_2 に対して Nb 、 Ta 等、 SnO_2 に対しては、 Sb 、 Nb 、ハロゲン元素等を含有（ドーピング）させることができる。

【0077】

—その他の添加剤—

本発明のトナー受像層に使用され得る材料には、出力画像の安定性改良、またトナー受像層自身の安定性改良のため各種添加剤を含めることができる。この目的のための添加剤としては、種々の公知の酸化防止剤、老化防止剤、劣化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体、光安定剤、防腐剤、防かび剤等が挙げられる。

【0078】

前記酸化防止剤としては、例えば、クロマン化合物、クマラン化合物、フェノール化合物（例、ヒンダードフェノール）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン化合物が挙げられる。なお、酸化防止剤については、特開昭61-159644号公報などに記載されている。

【0079】

前記老化防止剤としては、例えば、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品 改訂第2版」（1993年、ラバーダイジェスト社）p76～121に記載のものが挙げられる。

【0080】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール化合物（米国特許3533794号明細書記載）、4-チアゾリドン化合物（米国特許3352681号明細書記載）、ベンゾフェノン化合物（特開昭46-2784号公報記載）及び紫外線吸収ポリマー（特開昭62-260152号公報記載）が挙げられる。

【0081】

前記金属錯体としては、例えば、米国特許4241155号、同4245018号、同4254195号の各明細書、特開昭61-88256号、同62-174741号、同63-199248号、特開平1-75568号、同1-74

272号の各公報に記載されているものが適当である。

また、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品 改訂第2版」(1993年、ラバーダイジェスト社) p122~137に記載の紫外線吸収剤、光安定剤も好ましく用いられる。

【0082】

本発明のトナー受像層に使用され得る材料には、上述したように公知の写真用添加剤を添加することができる。写真用添加剤としては、例えば、リサーチ・ディスクロージャー誌(以下、RDと略記する) No.17643(1978年12月)、同No.18716(1979年11月)及び同No.307105(1989年11月)に記載されており、その該当箇所を下記にまとめて示す。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 増白剤	24頁	648 頁右欄	868 頁
2. 安定剤	24頁~25頁	649 頁右欄	868~870 頁
3. 光吸収剤 (紫外線吸収剤)	25頁~26頁	649 頁右欄	873 頁
4. 色素画像安定剤	25頁	650 頁右欄	872 頁
5. 硬膜剤	26頁	651 頁左欄	874~875 頁
6. バインダー	26頁	651 頁左欄	873~874 頁
7. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	876 頁
8. 塗布助剤 (界面活性剤)	26頁~27頁	650 頁右欄	875~876 頁
9. スタチック防止剤	27頁	650 頁右欄	876~877 頁
10. マット剤			878~879 頁

【0083】

本発明のトナー受像層は、前記支持体上に、トナー受像層に用いられるポリマーを含有する塗工液をワイヤーコーター等で塗布し、乾燥することによって設けられる。塗工液は、例えば、熱可塑性ポリマー、可塑剤等の添加剤を、アルコール及びケトン等の有機溶剤に溶解し、或いは均一に分散して調製される。ここで

使用される有機溶剤としては、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール及びメチルエチルケトン等が挙げられる。トナー受像層に用いるポリマーが水溶性であれば、上記支持体上にポリマー水溶液を塗布することによってトナー受像層を調製できる。また、水溶性でないポリマーについては、水分散液で支持体上に塗布することも可能である。

本発明で使用される前記ポリマーの成膜温度は、プリント前の保存に対しては、室温以上が好ましく、トナー粒子の定着に対しては100℃以下が好ましい。

【0084】

本発明のトナー受像層は、乾燥後の塗布質量が、例えば、1～20 g/m²、好ましくは、4～15 g/m²になるように塗布される。また、トナー受像層の厚みは、例えば、1～20 μm、好ましくは、4～15 μmの範囲にあることが適当である。

前記トナー受像層の厚みとしては、特に制限はないが、1～30 μmが好ましく、2～20 μmがより好ましい。

【0085】

〔トナー受像層の諸物性〕

前記トナー受像層は、定着部材との定着温度における180度剥離強さが、0.1 N/25 mm以下、更に好ましくは、0.041 N/25 mm以下であることが適当である。180度剥離強さは、定着部材の表面素材を用い、JIS K 6887に記載の方法に準拠して測定することができる。

前記トナー受像層は、白色度が高いのが好ましい。該白色度としては、JIS P 8123に規定される方法で測定して、85%以上が好ましい。また、440 nm～640 nmの波長域で、分光反射率が85%以上、かつ同波長域の最大分光反射率と最低分光反射率の差が5%以内が好ましい。更には、400 nm～700 nmの波長域で分光反射率が85%以上、かつ同波長域の最大分光反射率と最低分光反射率の差が5%以内がより好ましい。

また、前記白色度としては、具体的には、CIE 1976 (L*a*b*)色空間において、L*値が80以上であるのが好ましく、85以上であるのが好ましく、90以上であるのがより好ましい。また、白色の色味はできるだけニュ

ーtralであるのが好ましい。白色色味としては、 $L^*a^*b^*$ 空間において、 $(a^*)^2 + (b^*)^2$ の値が50以下であるのが好ましく、18以下であるのがより好ましく、5以下であるのが更に好ましい。

【0086】

前記トナー受像層としては、光沢性が高いのが好ましい。光沢度としては、トナーが無い白色から最大濃度の黒色までの全領域において、45度光沢度が60以上であるのが好ましく、75以上であるのがより好ましく、90以上であるのが更に好ましい。

但し、光沢度は110以下であることが好ましい。110を超えると金属光沢のようになり画質として好ましくない。

尚、前記光沢度は、JIS Z 8741に基づいて測定することができる。

【0087】

前記トナー受像層は、平滑性が高いのが好ましい。該平滑度としては、トナーが無い白色から最大濃度の黒色までの全領域において、算術平均粗さ(Ra)が $3\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であるのが更に好ましい。

尚、算術平均粗さは、JIS B 0601、B 0651、B 0652に基づいて測定することができる。

【0088】

前記トナー受像層は、以下の項目の内の1項目の物性を有することが好ましく、更に好ましくは、複数の項目、最も好ましくは、全ての項目の物性を有することが適当である。

(1) トナー受像層の T_m (溶融温度) が 30°C 以上、トナーの $T_m + 20^\circ\text{C}$ 以下である。

(2) トナー受像層の粘度が $1 \times 10^5 \text{CP}$ になる温度が、 40°C 以上、トナーのそれより低い。

(3) トナー受像層の定着温度における貯蔵弾性率(G') が、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{Pa}$ 、損失弾性率(G'') が、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{Pa}$ である。

(4) トナー受像層の定着温度における損失弾性率(G'') と、貯蔵弾性率(G')

') との比である損失正接 (G'' / G') が、0. 0 1 ~ 1 0 である。

(5) トナー受像層の定着温度における貯蔵弾性率 (G') が、トナーの定着温度における貯蔵弾性率 (G'') に対して、- 5 0 ~ + 2 5 0 0 である。

(6) 熔融トナーのトナー受像層上の傾斜角が、5 0 度以下、特に 4 0 度以下である。

また、トナー受像層としては、特許第 2 7 8 8 3 5 8 号明細書、特開平 7 - 2 4 8 6 3 7 号公報、同 8 - 3 0 5 0 6 7 号公報、同 1 0 - 2 3 9 8 8 9 号公報等
に開示されている物性等を満足するものが好ましい。

【0 0 8 9】

前記 (1) の物性は、示差走査熱量測定装置 (D S C) により測定することができる。前記 (2) ~ (3) の物性は、例えば、島津製作所製フローテスター C F T - 5 0 0 又は 5 0 0 D を用いて測定することができる。前記 (5) ~ (7) の物性は、回転型レオメーター (例えば、レオメトリック社製ダイナミックアナライザー R A D I I) を用いて測定することができる。前記 (8) の物性は、協和界面科学 (株) 製の接触角測定装置を用い、特開平 8 - 3 3 4 9 1 6 号公報に開示した方法で測定することができる。

【0 0 9 0】

前記トナー受像層としては、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{15} \Omega / \text{cm}^2$ の範囲 (2 5 °C、6 5 % R H の条件にて) の表面電気抵抗を有するのが好ましい。

前記表面抵抗が $1 \times 10^6 \Omega / \text{cm}^2$ 未満であると、トナー受像層にトナーが転写される際のトナー量が充分でなく、得られるトナー画像の濃度が低くなり易いことがある一方、表面電気抵抗が、 $1 \times 10^{15} \Omega / \text{cm}^2$ を超えると、転写時に必要以上の電荷が発生し、トナーが充分に転写されず、画像の濃度が低く、電子写真用受像シートの取り扱い中に静電気を帯びて塵埃が付着し易く、また複写時にミスフィード、重送、放電マーク、トナー転写ヌケ等が発生することがある。

【0 0 9 1】

尚、前記支持体に対し、トナー受像層と反対側の面の表面電気抵抗としては、 $5 \times 10^8 \sim 3.2 \times 10^{10} \Omega / \text{cm}^2$ が好ましく、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$

0 Ω / c m² がより好ましい。

本発明において、前記表面電気抵抗の測定は、J I S K 6911に準拠し、サンプルを温度 20℃、湿度 65%の環境下に 8 時間以上調湿し、同じ環境下で、アドバンテスト（株）製 R 8340 を使用し、印加電圧 100 V の条件で、通電して 1 分間経過した後に測定することで得られる。

【0092】

[その他の層]

前記その他の層としては、例えば、表面保護層、バック層、中間層、密着改良層、下塗り層、クッション層、帯電調節（防止）層、反射層、色味調製層、保存性改良層、接着防止層、アンチカール層、及び、平滑化層等が挙げられる。これらの層は、単層構成であってもよく、2 以上の層より構成されていてもよい。

【0093】

—表面保護層—

前記表面保護層は、本発明の電子写真用受像シートにおける表面の保護、保存性の改良、取り扱い性の改良、筆記性の付与、機器通過性の改良、アンチオフセット性の付与等の目的で、前記トナー受像層の表面に設けることができる。該表面保護層は、1 層であってもよいし、2 層以上の層からなってもよい。表面保護層には、バインダーとして各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を用いることができ、前記トナー受像層と同種の樹脂を用いるのが好ましい。但し、熱力学的特性や、静電特性等は、トナー受像層と同じである必要はなく、各々最適化することができる。

【0094】

前記表面保護層には、トナー受像層に使用可能な、前述の各種の添加剤を配合することができる。特に、前記表面保護層には、本発明で使用する離型剤と共に、他の添加剤、例えば、マット剤等を配合することができる。なお、前記マット剤としては、種々の公知のものが挙げられる。

本発明の電子写真用受像シートにおける最表面層（例えば、表面保護層が形成されている場合には、表面保護層等）としては、定着性の点で、トナーとの相溶性が良いのが好ましい。具体的には、熔融したトナーとの接触角が、例えば 0 ～

40度であることが好ましい。

【0095】

ーバック層ー

前記バック層は、本発明の電子写真用受像シートにおいて、裏面出力適性付与、裏面出力画質改良、カールバランス改良、機器通過性改良等の目的で、支持体に対して、トナー受像層の反対側に設けられるのが好ましい。

前記バック層の色としては、特に制限はないが、本発明の電子写真用受像シートが、裏面にも画像を形成する両面出力型受像紙の場合、バック層も白色であることが好ましい。白色度及び分光反射率は、表面と同様に85%以上が好ましい。

また、両面出力適性改良のため、バック層の構成がトナー受像層側と同様であってもよい。バック層には、上記で説明した各種の添加剤を用いることができる。このような添加剤として、特にマット剤や、帯電調整剤等を配合することが適当である。バック層は、単層構成であってもよく、2層以上の積層構成であってもよい。

また、定着時のオフセット防止のため、定着ローラ等に離型性オイルを用いている場合、バック層は、オイル吸収性としてもよい。

【0096】

ー密着改良層等ー

前記密着改良層は、本発明の電子写真用受像シートにおいて、支持体及びトナー受像層の密着性を改良する目的で、形成するのが好ましい。密着改良層には、前述の各種の添加剤を配合することができ、特に架橋剤を配合するのが好ましい。また、本発明の電子写真用受像シートには、トナーの受容性を改良するため、該密着改良層及びトナー受像層の間に、更にクッション層等を設けるのが好ましい。

【0097】

ー中間層ー

前記中間層は、例えば、支持体及び密着改良層の間、密着改良層及びクッション層の間、クッション層及びトナー受像層の間、トナー受像層及び保存性改良層

との間等に形成することができる。もちろん、支持体、トナー受像層、及び、中間層からなる電子写真用受像シートの場合には、中間層は、例えば、支持体及びトナー受像層の間に存在させることができる。

【0098】

なお、本発明の前記電子写真用受像シートの厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、例えば、 $50 \sim 350 \mu\text{m}$ が好ましく、 $100 \sim 280 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0099】

<トナー>

本発明の電子写真用受像シートは、印刷又は複写の際に、トナー受像層にトナーを受容させて使用される。

前記トナーは、結着樹脂と着色剤とを少なくとも含有し、必要に応じて離型剤、その他の成分を含有する。

【0100】

ー トナー 結着樹脂 ー

前記結着樹脂としては、スチレン、パラクロルスチレンなどのスチレン類；ビニルナフタレン、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメチレン脂肪族カルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのビニルニトリル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類； N -ビニルピロール、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルインドール、 N -ビニルピロリドンなどの N -ビニル化合物類；メタクリル酸、アクリル酸、桂皮酸などのビニルカルボン酸類などビニル系モノマーの単独重合体やその共重合体、更には各種ポリエステル類を使用することができ、各種ワックス類を併用することも可能である。

これらの樹脂の中で、特に本発明のトナー受像層に用いたものと同一系統の樹脂を用いるのが好ましい。

【0101】

ー トナー 着色剤 ー

前記着色剤としては、通常トナーに用いられているものを制限なく使用することができ、例えば、カーボンプラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーメネントオレンジ GTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチヤングレッド、パーマネントレッド、ブリリアンカーミン 3B、ブリリアンカーミン 6B、デイボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ロードミン Bレーキ、レーキレッド C、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオクサレレートなどの種々の顔料が挙げられる。また、アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などが挙げられる。これら着色剤は 1 種単独で使用してもよいし、複数種類を併せて使用してもよい。

着色剤の含有量は、2～8 質量%の範囲が好ましい。着色剤の含有量が 2 質量%以上であれば着色力が弱くなることもなく、一方、8 質量%以下であれば、透明性が損なわれることもないので好ましい。

【0102】

ー トナー 離型剤 ー

前記離型剤としては、原理的には、公知のワックス全てが使用可能であるが、比較的的低分子量の高結晶性ポリエチレンワックス、フィッシャートロプシュワックス、アミドワックス、ウレタン化合物など窒素を含有する極性ワックスなどが特に有効である。ポリエチレンワックスについては分子量が 1000 以下のものが特に有効であり、300～1000 の範囲がより好ましい。

【0103】

前記ウレタン結合を有する化合物は、低分子量であっても極性基による凝集力の強さにより、固体状態を保ち、融点も分子量のわりには高く設定できるので好適である。分子量の好ましい範囲は300～1000である。原料は、ジイソシアン酸化合物類とモノアルコール類との組み合わせ、モノイソシアン酸とモノアルコールとの組み合わせ、ジアルコール類とモノイソシアン酸との組み合わせ、トリアルコール類とモノイソシアン酸との組み合わせ、トリイソシアン酸化合物類とモノアルコール類との組み合わせなど、種々の組み合わせを選択することができ、高分子量化させないために、多官能基と単官能基の化合物を組み合わせることが好ましく、また等価の官能基量となるようにすることが重要である。

【0104】

具体的な、原料化合物のうちモノイソシアン酸化合物としては、例えば、イソシアン酸ドデシル、イソシアン酸フェニル及びその誘導体、イソシアン酸ナフチル、イソシアン酸ヘキシル、イソシアン酸ベンジル、イソシアン酸ブチル、イソシアン酸アリルなどが挙げられる。

ジイソシアン酸化合物としては、ジイソシアン酸トリレン、ジイソシアン酸4、4'ジフェニルメタン、ジイソシアン酸トルエン、ジイソシアン酸1、3-フェニレン、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、ジイソシアン酸4-メチル-m-フェニレン、ジイソシアン酸イソホロンなどが挙げられる。

モノアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノールなど極く一般的なアルコール類を使用することが可能である。

原料化合物のうちジアルコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコールなど多数のグリコール類；トリアルコール類としては、トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、トリメタノールエタンなどが使用可能であるが、必ずしもこの範囲に限定されない。

【0105】

これらのウレタン化合物類は、通常の離型剤のように、混練時に樹脂や着色剤

とともに混合して、混練粉碎型トナーとしても使用できる。また、前記の乳化重合凝集熔融法トナーに用いる場合には、水中にイオン性界面活性剤や高分子酸や高分子塩基などの高分子電解質とともに分散し、融点以上に加熱してホモジナイザーや圧力吐出型分散機で強い剪断をかけて微粒子化し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の離型剤粒子分散液を調製し、樹脂粒子分散液、着色剤分散液などとともに用いることができる。

【0106】

ートナー その他の成分ー

また、本発明のトナーには、内添剤、帯電制御剤、無機微粒子等のその他の成分を配合することができる。内添剤としては、フェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、又はこれら金属を含む化合物などの磁性体を使用することができる。

【0107】

前記帯電制御剤としては、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミヤ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料など通常使用される種々の帯電制御剤を使用することができる。なお、凝集、熔融時の安定性に影響するイオン強度の制御や、廃水汚染を減少する観点から水に溶解しにくい材料が好ましい。

【0108】

前記無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなど、通常、トナー表面の外添剤を全て使用で、それらをイオン性界面活性剤や高分子酸、高分子塩基で分散して使用することが好ましい。

【0109】

更に、乳化重合、シード重合、顔料分散、樹脂粒子分散、離型剤分散、凝集、更には、それらの安定化などに界面活性剤を用いることができる。例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤、アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤、また、ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系

、多価アルコール系等の非イオン性界面活性剤を併用することも効果的である。その際の分散手段としては、回転せん断型ホモジナイザーやメディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的なものが使用可能である。

【0110】

なお、前記トナーには、必要に応じて更に外添剤を添加してもよい。前記外添剤としては、無機粉末及び有機粒子等が挙げられる。前記無機粒子としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 CaO 、 K_2O 、 Na_2O 、 ZrO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaSO_4 、 MgSO_4 等を例示することができる。また、前記有機粒子としては、脂肪酸又はその誘導体や、これ等の金属塩等の粉末、フッ素系樹脂、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂等の樹脂粉末を用いることができる。これらの粉末の平均粒径は、例えば、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが適当である。

【0111】

前記トナーの製造方法は、特に制限されないが、(i) 樹脂粒子を分散させてなる分散液中で凝集粒子を形成し凝集粒子分散液を調製する工程、(ii) 前記凝集粒子分散液中に、微粒子を分散させてなる微粒子分散液を添加混合して前記凝集粒子に前記微粒子を付着させて付着粒子を形成する工程、及び(iii) 前記付着粒子を加熱し融合してトナー粒子を形成する工程、とを含むトナーの製造方法により製造することが好ましい。

【0112】

ー トナー物性等ー

本発明のトナーの体積平均粒子径は $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

前記トナーの体積平均粒子径が小さすぎると、トナーのハンドリング（補給性、クリーニング性、流動性等）に悪影響が生じる場合があり、また、粒子生産性が低下する場合がある。一方、トナーの体積平均粒子径が大きすぎると、粒状性、転写性に起因する画質、解像度に悪影響を与える場合がある。

また、本発明のトナーは、前記トナーの体積平均粒子径範囲を満たし、かつ体

積平均粒度分布指数（ GSD_v ）が 1.3 以下であることが好ましい。

前記体積平均粒度分布指数（ GSD_v ）と数平均粒度分布指数（ GSD_n ）との比（ GSD_v/GSD_n ）は少なくとも 0.95 が好ましい。

また、本発明のトナーは、前記トナーの体積平均粒子径範囲を満たし、かつ下記式で表される形状係数の平均値が 1.00～1.50 が好ましい。

$$\text{形状係数} = (\pi \times L^2) / (4 \times S)$$

（但し、 L はトナー粒子の最大長、 S はトナー粒子の投影面積を示す。）

トナーが上記条件を満たす場合には、画質、特に、粒状性、解像度に効果があり、また、転写に伴う抜けやブラーが生じにくく、平均粒径が小さくなくてもハンドリング性に悪影響が出にくくなる。

【0113】

なお、トナー自体の 150℃における貯蔵弾性率 G' （角周波数 10 rad/sec で測定）は、10～200 Pa であることが、定着工程での画質向上とオフセット性の防止の面から適当である。

【0114】

<画像形成方法>

本発明の電子写真用受像材料の上に前記トナーが転写され、このトナーが受像材料上のトナー受像層に定着されて画像が形成される。

本発明の画像形成方法は、第 1 の態様として、前記電子写真用受像シートに、トナー画像を形成した後、前記電子写真用受像シートの該画像形成面を、定着ベルト及び定着ローラにより、加熱及び加圧し、冷却した後、前記定着ベルトから剥離する。

また、本発明の画像形成方法は、第 2 の態様として、前記電子写真用受像シートに、トナー画像を形成した後、熱ローラにより定着した後、更に、前記電子写真用受像シートの該画像形成面を、定着ベルト及び定着ローラにより、加熱及び加圧し、冷却した後、前記定着ベルトから剥離する。

前記第 1 及び第 2 の態様の画像形成方法において、電子写真用受像シートを、定着ベルト及び定着ローラにより、80℃以上 110℃未満の温度に加熱加圧し、80℃以下の温度で定着ベルトから剥離することにより、ポリオレフィン層が

軟化し、圧力により変形するが、プリスターは発生しない条件で加熱加圧すると共に、ポリオレフィン層が固化する条件まで冷却することにより、耐水性、表面平滑性に優れ、良好な光沢を有するトナー受像層表面を形成する点で好ましい。

【0115】

なお、転写の方法としては、通常の電子写真方法で使用される方法、例えば、現像ローラ上に形成したトナー画像を直接受像材料に転写する直接転写方式、或いは中間転写ベルト等に一次転写した後、受像材料に転写する中間転写ベルト方式がある。環境安定性及び高画質化の面から、中間転写ベルト方式が好ましくは使用される。

【0116】

本発明の電子写真用受像材料は、定着ベルトを有する電子写真装置を使用して、受像材料上に転写されたトナーが受像材料に定着される。ベルト定着方式としては、例えば、特開平11-352819号公報に記載のオイルレスタイプのベルト定着方法、特開平11-231671号公報及び特開平5-341666号公報に記載の二次転写と定着を同時に達成する方法等が知られている。本発明でいう定着ベルトを有する電子写真装置は、例えば、少なくとも、トナーを熔融し、加圧し得る加熱加圧部と、トナーの付着した受像材料をトナー受像層と接する状態で搬送することができる定着ベルトと、任意に、加熱した受像材料を定着ベルトに付着させたままの状態で冷却できる冷却部とを有するベルト方式のトナー定着部を有する電子写真装置が挙げられる。このような定着ベルトを有する電子写真装置にトナー受像層を有する電子写真用受像材料を使用することにより、トナー受像層に付着したトナーが、受像材料に広がることなく細密に定着されると共に、定着ベルトに密着した状態で熔融トナーが冷却・固化するので、トナー受像層にトナーが完全に埋め込まれた状態でトナー受像層に受容される。従って、画像段差がなく、光沢のある平滑なトナー画像を得ることができる。

【0117】

本発明で形成される電子写真用受像シートは、特にオイルレス方式のベルト定着方式による画像形成方法に好適であり、これにより、オフセットが大幅に改善される。但し、それ以外の各種の画像形成法に対しても、同様に使用することが

できる。

例えば、本発明の電子写真用受像シートを使用することにより、フルカラー画像を、画質の改善及びひび割れの防止を図りながら、好適に形成することができる。カラー画像の形成は、フルカラー画像を形成し得る電子写真装置を用いて行うことができる。通常の電子写真装置は、受像紙搬送部と、潜像形成部と、潜像形成部に近接して配設されている現像部とがあり、機種によっては、装置本体の中央に潜像形成部と受像紙搬送部に近接してトナー像中間転写部を有している。

【0118】

更に、画質の向上を図るための方法として、静電転写又はバイアスローラ転写に代わって、或いは併用して、粘着転写又は熱支援型の転写方式が知られている。例えば、特開昭63-113576号公報及び特開平5-341666号公報にはその具体的な構造が記載されている。特に熱支援型転写方式の中間転写ベルトを用いる方法が好ましい。また、電子写真用受像シートへのトナー転写後又は転写後半の中間ベルトには冷却装置を設けることが好ましい。該冷却装置により、トナー（トナー画像）は、それに使用されるバインダー樹脂の軟化温度又はトナーのガラス転移温度以下に冷却され、効率よく電子写真用受像シートに転写され、中間ベルトからの剥離が可能となる。

【0119】

定着は、最終画像の光沢や平滑性を左右する重要な工程である。定着方式は、加熱加圧ローラによる定着、ベルトを用いたベルト定着などが知られているが、上記光沢、平滑性等の画像品質の点からはベルト定着方式の方が好ましい。ベルト定着方式については、例えば、特開平11-352819号公報に記載のオイルレスタイプのベルト定着方法、特開平11-231671号公報及び特開平5-341666号公報に記載の二次転写と定着を同時に達成する方法等が知られている。また、定着ベルトと定着ローラによる加圧及び加熱の前に、熱ローラによる一次定着を行ってもよい。

【0120】

前記定着ベルトの表面は、トナーの剥離性又はトナー成分のオフセットを防止するためにシリコン系又はフッ素系或いはその併用系の表面処理が施されてい

てもよい。また、定着の後半にはベルトの冷却装置を備え、電子写真用受像シートの剥離を良好にすることが好ましい。冷却温度は、トナーバインダー樹脂及び／又は電子写真用受像シートのトナー受像層のポリマーの軟化点以下、或いはガラス転移点以下にすることが好ましい。一方、定着初期には、電子写真用受像シートのトナー受像層又はトナーが十分に軟化する温度まで昇温する必要がある。具体的には冷却温度は80℃以下、30℃以上が実用上好ましく、定着初期においては180℃以下、100℃以上が好ましい。

【0121】

ここで、前記画像形成装置に使用される定着ベルトとしては、例えば、ポリイミド、電鍍ニッケル及びアルミニウム等を基材として形成された無端状ベルトであることが適当である。

前記定着ベルトの表面には、シリコーンゴム、フッ素ゴム、シリコーン樹脂、フッ素樹脂からなる群より選択される少なくとも1種以上からなる薄膜が形成されることが好ましい。中でも、定着ベルトの表面に均一な厚さのフルオロカーボンシロキサンゴム製の層を設ける態様、前記定着ベルトの表面に均一な厚さのシリコーンゴム製の層を有し、かつ該シリコーンゴム層の表面にフルオロカーボンシロキサンゴム製の層を設ける態様が好ましい。

【0122】

前記フルオロカーボンシロキサンゴムとしては、主鎖にパーフルオロアルキルエーテル基及び／又はパーフルオロアルキル基を有するものが好ましい。

このようなフルオロカーボンシロキサンゴムとしては、(A) 下記一般式(1)のフルオロカーボンシロキサンを主成分とし、脂肪族不飽和基を有するフルオロカーボンポリマー、(B) 1分子中に2個以上の $\equiv SiH$ 基を含有し、上記フルオロカーボンシロキサンゴム組成物中の脂肪族不飽和基量に対して上記 $\equiv SiH$ 基の含有量が1～4倍モル量であるオルガノポリシロキサン及び／又はフルオロカーボンシロキサン、(C) 充填剤、(D) 有効量の触媒を含有するフルオロカーボンシロキサンゴム組成物の硬化物が好適に用いられる。

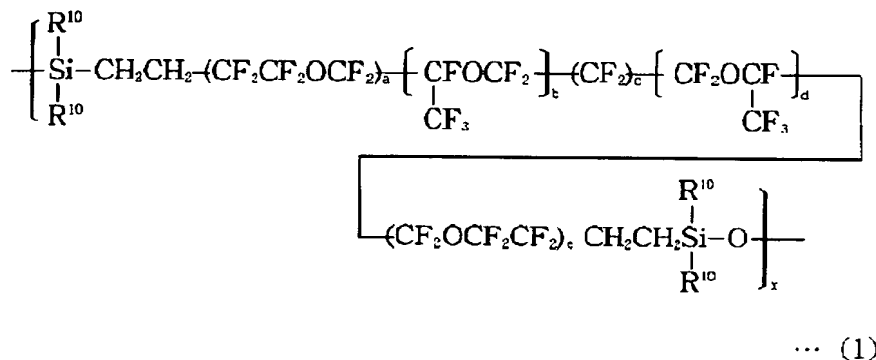
【0123】

前記(A)成分のフルオロカーボンポリマーは、下記一般式(1)で示される

繰り返し単位を有するフルオロカーボンシロキサンを主成分とし、脂肪族不飽和基を有するものである。

【 0 1 2 4 】

【化 1】



【 0 1 2 5 】

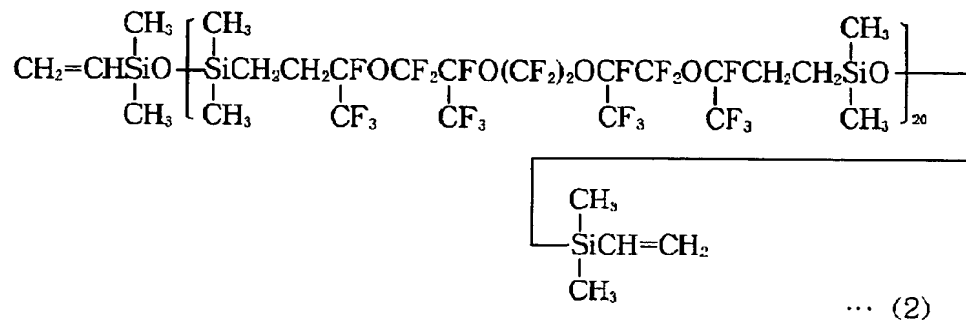
ここで、上記式(1)において、 R^{10} は非置換又は置換の好ましくは炭素数1～8の一価炭化水素基であり、好ましくは炭素数1～8のアルキル基又は炭素数2～3のアルケニル基であり、特にメチル基であることが好ましい。a, eはそれぞれ0又は1、b, dはそれぞれ1～4の整数、cは0～8の整数である。また、xは1以上の整数、好ましくは10～30である。

【0 1 2 6】

このような (A) 成分としては、下記式 (2) で示すものを挙げるができる。

【 0 1 2 7 】

【化 2】



【0128】

(B) 成分において、≡SiH基を有するオルガノポリシロキサンとしては、ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを挙げることができる。

【0129】

また、本発明で用いるフルオロカーボンシロキサンゴム組成物においては、(A) 成分のフルオロカーボンポリマーが脂肪族不飽和基を有するものであるときには、硬化剤として上述したオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができる。即ち、この場合には、フルオロカーボンシロキサン中の脂肪族不飽和基と、オルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子との間で生ずる付加反応によって硬化物が形成されるものである。

【0130】

このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、付加硬化型のシリコーンゴム組成物に使用される種々のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することができる。

【0131】

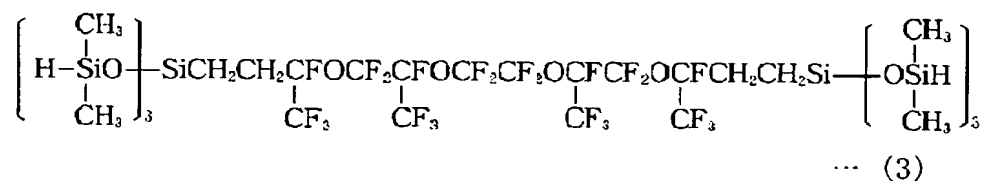
上述したオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、一般にその≡SiH基の数が、(A) 成分のフルオロカーボンシロキサン中の脂肪族不飽和炭化水素基1個に対して、少なくとも1個、特に1～5個となるような割合で配合することが好適である。

【0132】

また、≡SiH基を有するフルオロカーボンとしては、上記式(1)の単位又は式(1)においてR¹⁰がジアルキルハイドロジェンシロキシ基であり、かつ末端がジアルキルハイドロジェンシロキシ基又はシリル基等のSiH基であるものが好ましく、下記式(3)で示すものを挙げることができる。

【0133】

【化3】



【0134】

(C) 成分の充填剤としては、一般的なシリコンゴム組成物に使用されている種々の充填剤を用いることができる。例えば、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、カーボン粉末、二酸化チタン、酸化アルミニウム、石英粉末、タルク、セリサイト及びベントナイト等の補強性充填剤、アスベスト、ガラス繊維、有機繊維等の繊維質充填剤などを例示することができる。

【0135】

(D) 成分の触媒としては、付加反応用触媒として公知とされている塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、白金黒又はパラジウムをアルミナ、シリカ、カーボンなどの担体に担持したもの、ロジウムとオレフィンとの錯体、クロロトリス(トリフェニルフォスフィン)ロジウム(ウィルキンソン触媒)、ロジウム(III)アセチルアセトネートなどのような周期律表第VIII族元素又はその化合物が例示されるが、これらの錯体はアルコール系、エーテル系、炭化水素などの溶剤に溶解して用いることが好ましい。

【0136】

本発明で用いるフルオロカーボンシロキサンゴム組成物においては、耐溶剤性

を向上させるという本発明の目的を損なわない範囲において、種々の配合剤を添加することができる。例えば、ジフェニルシランジオール、低重合度の分子鎖末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン、ヘキサメチルジシラザン等の分散剤、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化セリウム、オクチル酸鉄等の耐熱性向上剤、顔料等の着色剤等を必要に応じて配合することができる。

【0137】

前記本発明の定着用ベルトは、耐熱性樹脂製又は金属製のベルト本体の表面を上記フルオロカーボンシロキサンゴム組成物で被覆し、加熱硬化することによって得られるが、必要に応じて更に、*m*-キシレンヘキサフロライド、ベンゾトリフロライド等の溶剤で希釈して塗工液とし、スプレーコート、ディップコート及びナイフコート等の一般的なコーティング法によって塗布することができる。また、加熱硬化の温度、時間は適宜選定することができ、通常温度100～500℃、時間5秒～5時間の範囲でベルト本体の種類及び製造方法などに応じて選択される。

【0138】

前記定着ベルトの表面に形成するフルオロカーボンシロキサンゴム層の厚さは特に限定されるものではないが、トナーの剥離性或いはトナー成分のオフセットを防止して画像の良好な定着性を得るために20～500μm、特に40～200μmが好ましい。

【0139】

本発明の電子写真用受像シートに画像を形成する方法は、定着ベルトを使用した電子写真方法であれば、特に制限はなく、通常電子写真法であれば、いずれも適用することができる。例えば、本発明の電子写真用受像シートには、カラー画像を好ましく形成することができる。カラー画像の形成は、フルカラー画像を形成し得る電子写真装置を用いて行うことができる。通常電子写真装置は、受像シート搬送部と、潜像形成部と、潜像形成部に近接して配設されている現像部とがあり、機種によっては、装置本体の中央に潜像形成部と受像シート搬送部に近接してトナー像中間転写部を有している。

【0140】

更に、画質の向上を図るための方法として、静電転写或いはバイアスローラ転写に代わって、或いは併用して、粘着転写又は熱支援型の転写方式が知られている。例えば、特開昭63-113576号公報及び特開平5-341666号公報にはその具体的な構造が記載されている。特に熱支援型転写方式の中間転写ベルトを用いた方法は、小粒径のトナーを使用する場合には好ましい。

【0141】

本発明の画像形成方法によれば、定着オイルのないオイルレス機を使用しても、受像シート及びトナーの剥離性、或いは受像シート及びトナー成分のオフセットを防止でき、安定した給紙を実現できると共に、これまでにない良好な光沢性を有し、写真感覚に富む、良好な画像を実現できる。

【0142】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、下記実施例に何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、「%」及び「部」は、質量基準である。

【0143】

(実施例1)

ー基紙の調製ー

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)をディスクリファイナーで300cc(カナダ標準ろ水度、C.F.S.)まで叩解し、繊維長0.58mmに調整した。このパルプ紙料に対して、パルプの質量に基づいて、以下の割合で添加剤を添加した。

添加剤の種類	量 (%)
カチオン澱粉	1.2
アルキルケテンダイマー(AKD)	0.5
アニオンポリアクリルアミド	0.3
エポキシ化脂肪酸アミド(EFA)	0.2
ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン	0.3

注) AKDは、アルキルケテンダイマー(アルキル部分は、ベヘン酸を主体とす

る脂肪酸由来のものである)を意味し、EFAは、エポキシ化脂肪酸アミド(脂肪酸部分は、ベヘン酸を主体とする脂肪酸由来のものである)を意味する。

【0144】

得られたパルプ紙料を、長網抄紙機により坪量 150 g/m^2 の原紙を作製した。なお、長網抄紙機の乾燥ゾーンの間でサイズプレス装置により、PVA 1.0 g/m^2 、CaCl₂ 0.8 g/m^2 を付着した。

抄紙工程の最後で、ソフトカレンダーを用いて、密度を 1.01 g/cm^3 に調整した。得られた基紙において、トナー受像層が設けられる側において、金属ロールが接するように通紙した。金属ロールの表面温度は 140°C であった。得られた基紙の白色度は91%、王研式平滑度は265秒、ステキヒト・サイズ度は127秒であった。

【0145】

得られた基紙を、出力17kWのコロナ放電によって処理した後、裏面に表面マット粗さ $10\text{ }\mu\text{m}$ のクーリングロールを用い、表1に示した組成のポリエチレン樹脂を熔融吐出膜温度 320°C 、ラインスピード 250 m/分 で単層押出ラミネートし、厚さ $22\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂層を設けた。

【0146】

【表1】

組成物	MFR($\text{g}/10\text{分}$)	密度(g/cm^3)	添加量(質量%)
HDPE	12	0.967	70
LDPE	3.5	0.923	30

【0147】

次に、トナー受像層を塗設する側である基紙の表面に表面マット粗さ $0.7\text{ }\mu\text{m}$ のクーリングロールを用い、ポリエチレン樹脂、表2に示したようにマスターバッチ化した酸化チタン、5質量%含有するLDPEマスターバッチ郡青とを、最終的に組成が表5に示した組成になるように混合したものを、熔融吐出膜温度 320°C 、ラインスピード 250 m/分 で単層押出ラミネートし、厚さ $29\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂層を設けた。

なお、実施例1の支持体のトナー受像層側のポリエチレン樹脂層のMFR及び

質量平均密度は表 5 に示した通りであった。

その後、表面に出力 18 kW、裏面に出力 12 kW のコロナ放電により処理した後、表面にはゼラチン下塗り層を、裏面にはコロイダルアルミナ、コロイダルシリカ、及び PVA を含有する帯電防止下塗り層をそれぞれ設け、支持体を作製した。

【0148】

【表 2】

組成物	含有量(質量%)
LDPE($\rho = 0.921 \text{ g/cm}^3$)	37.98
アナターゼ型二酸化チタン	60
ステアリン酸亜鉛	2
酸化防止剤	0.02

【0149】

次に、前記支持体の表面上に、自己分散型ポリエステル樹脂水分散物、カルナバワックス水分散物、二酸化チタンの PVA 分散物、及び分子量約 10 万のポリエチレンオキサイドを、最終的に表 3 に示した塗設量組成になるように、トナー受像層をバーコーターで設けて、実施例 1 の電子写真用受像シートを作製した。なお、塗布液の粘度は $70 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、表面張力 30 mN/m 、 $\text{pH} 7.8$ であった。

得られた実施例 1 の電子写真用受像シートの白色度は 87、不透明度は 93 であった。

【0150】

【表 3】

トナー受像層組成物	塗設量(g/m ²)
ポリエステル樹脂	11.0
カルナバワックス	1.2
アナターゼ型二酸化チタン	1.1
PVA-205	0.15
ポリエチレンオキサイド	2.9
アニオン界面活性剤	0.3

【0 1 5 1】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして、基紙、支持体、及び電子写真用受像シートを作製した。ただし、支持体の表面（トナー受像層側のポリエチレン樹脂層）の組成は、表 4 に示したように変更した。

なお、実施例 2 の支持体のトナー受像層側のポリエチレン樹脂層の M F R 及び質量平均密度は表 5 に示した通りであった。

【0 1 5 2】

(実施例 3)

実施例 1 と同様にして、基紙、支持体、及び電子写真用受像シートを作製した。ただし、支持体の表面（トナー受像層側のポリエチレン樹脂層）の組成は、表 4 に示したように変更した。

なお、実施例 3 の支持体のトナー受像層側のポリエチレン樹脂層の M F R 及び質量平均密度は表 5 に示した通りであった。

【0 1 5 3】

(比較例 1)

実施例 1 と同様にして、基紙、支持体、及び電子写真用受像シートを作製した。ただし、支持体の表面（トナー受像層側のポリエチレン樹脂層）の組成は、表 4 に示したように変更した。

なお、比較例 1 の支持体のトナー受像層側のポリエチレン樹脂層の M F R 及び質量平均密度は表 5 に示した通りであった。

【0154】

【表4】

組成物	含有量(質量%)			
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
LDPE(1)($\rho = 0.921 \text{ g/cm}^3$)	67.7	-	-	37.2
LDPE(2)($\rho = 0.921 \text{ g/cm}^3$)	-	63.2	-	-
LDPE(3)($\rho = 0.923 \text{ g/cm}^3$)	-	-	39.6	-
HDPE(4)($\rho = 0.964 \text{ g/cm}^3$)	-	4.5	28.1	30.5
アナターゼ型二酸化チタン	30	30	30	30
ステアリン酸亜鉛	2	2	2	2
群青	0.3	0.3	0.3	0.3

【0155】

【表5】

	質量平均密度(g/cm^3)	MFR(g/10分)
実施例1	0.921	7.5
実施例2	0.924	10.5
実施例3	0.932	9.5
比較例1	0.94	12.5

【0156】

<性能評価>

次に、得られた実施例1～3及び比較例1の電子写真用受像シートを、A6サイズに裁断し、富士ゼロックス(株)製、カラー電子写真プリンターDocuCenter Color 400を用いて、白、灰、黒、黄、マゼンタ、シアン、青、緑、及び赤のカラー画像を印画した。

【0157】

印画した画像について、図1に示したベルト定着装置1を用い、後光沢化処理を行った。但し、ベルト2の搬送速度は60mm/秒、加熱ローラ3及び加圧ローラ4の設定温度は表6に示したように設定した。なお、図1中6は冷却装置である。

各色について20度光沢度を、JIS Z8741に基づいて測定し、その中で最も光沢の低い「最低光沢度」を求めた。結果を表6に示す。

【0158】

【表6】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	
ローラ 設定温度	110℃	63	61	59	51	最低 光沢度
	115℃	78	78	77	66	
	120℃	81	80	82	74	
	125℃	83	83	81	80	
	130℃	77	79	77	75	

表6の結果から、実施例1～3の電子写真用受像シートは、比較例1の電子写真用受像シートに比べて、最低光沢度がいずれも高くなることが認められた。また、実施例1～3ではローラの設定温度が115℃～130℃の範囲で光沢度が75以上であるのに対し、比較例1では125℃～130℃の範囲で光沢度が75以上であり、実施例1～3の方がプロセスマージンが稼げるので有利であることが確認できた。

【0159】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、支持体のトナー受像層側の樹脂層として、質量平均密度が0.925g/cm³未満のポリエチレン又はメルトフローレート(MFR)が10g/10分未満のポリエチレンを用いることにより、トナー定着適性が良好であり、光沢性に優れた高画質な電子写真用受像シートが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、実施例で用いたベルト定着装置の一例を示す概略図である。

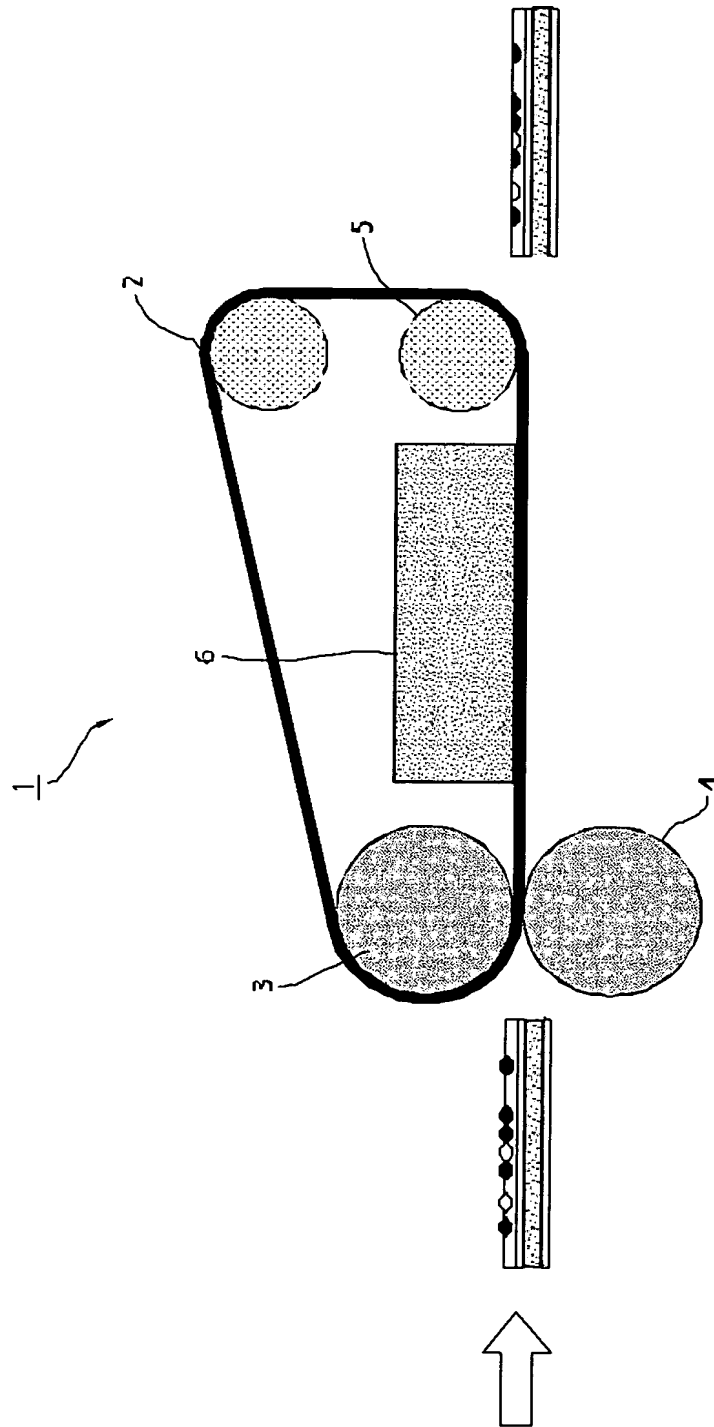
【符号の説明】

1 ベルト定着装置

- 2 ベルト
- 3 加熱ローラ
- 4 加圧ローラ
- 5 テンションローラ
- 6 冷却装置

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナー定着性が良好であり、光沢性及び脆性に優れた高画質な電子写真用受像シート及び該電子写真用受像シートを用いた画像形成方法の提供。

【解決手段】 基体の片面又は両面に樹脂層を設けてなる支持体と、該支持体上に、少なくとも 1 層のトナー受像層を有し、該支持体のトナー受像層側の樹脂層が、質量平均密度 0.925 g/cm^3 未満、又はメルトフローレート (MFR) 10 g/10 分 未満のポリエチレンを主成分として含有する電子写真用受像シート及び該電子写真用受像シートを用いた画像形成方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 3 2 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
新規登録

住 所
氏 名

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
富士写真フイルム株式会社